

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018332

International filing date: 02 December 2004 (02.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-404029  
Filing date: 03 December 2003 (03.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月    3 日  
Date of Application:

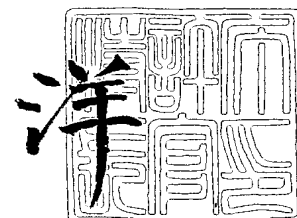
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 0 4 0 2 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 0 4 0 2 9 ]

出      願      人            コニシ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03KN007  
【提出日】 平成15年12月 3日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F290/00  
C08L 23/00  
C08L 75/04  
C08L 83/04  
C08L 53/00

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見 4 - 7 - 9 コニシ株式会社大阪研究所  
内  
【氏名】 折口 俊樹

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見 4 - 7 - 9 コニシ株式会社大阪研究所  
内  
【氏名】 小川 慎太郎

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見 4 - 7 - 9 コニシ株式会社大阪研究所  
内  
【氏名】 仲山 宜孝

【特許出願人】  
【識別番号】 000105648  
【氏名又は名称】 コニシ株式会社  
【代表者】 森本 昌三

【代理人】  
【識別番号】 100101362  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 後藤 幸久  
【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 053718  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9907865

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部を有し、且つビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、珪素原子と酸素原子との結合を有する連結部を介して結合しているビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法であって、下記の工程 (X) ~ (Y) を具備することを特徴とするビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (X) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製する工程

工程 (Y) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

**【請求項 2】**

工程 (Y) が、下記の工程 (Y1-a) である請求項 1 記載のビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (Y1-a) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合に並行して、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いた反応を行って、ビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

**【請求項 3】**

工程 (Y) が、下記の工程 (Y1-b) である請求項 1 記載のビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (Y1-b) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させた後、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いた反応を行って、ビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

**【請求項 4】**

工程 (Y) が、下記の工程 (Y1-c) である請求項 1 記載のビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (Y1-c) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) における加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行った後、さらに、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させるとともに、前記化合物 (C) におけるエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行って、ビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

**【請求項 5】**

工程 (Y) が、下記の工程 (Y1-d) である請求項 1 記載のビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (Y1-d) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) における加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行った後、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させるとともに、前記化合物 (C) におけるエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行い、且つこれらの反応に並行して、さらに添加された加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有

基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いた反応を行って、ビニル系－ウレタン系共重合体を調製する工程

【請求項 6】

工程 (Y) が、下記の工程 (Y2-a) である請求項 1 記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (Y2-a) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行った後、さらに、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記加水分解又は縮合の反応前、前記加水分解又は縮合の反応時、前記加水分解又は縮合の反応後乃至前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系－ウレタン系共重合体を調製する工程

【請求項 7】

工程 (Y) が、下記の工程 (Y2-b) である請求項 1 記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (Y2-b) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合に並行して、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記加水分解又は縮合や前記重合の反応前、前記加水分解又は縮合や前記重合の反応時、および前記加水分解又は縮合や前記重合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系－ウレタン系共重合体を調製する工程

【請求項 8】

工程 (Y) が、下記の工程 (Y2-c) である請求項 1 記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (Y2-c) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させた後、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行い、且つ、前記重合の反応前、前記重合の反応時、前記重合の反応後乃至前記加水分解又は縮合の反応前、前記加水分解又は縮合の反応時、および前記加水分解又は縮合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系－ウレタン系共重合体を調製する工程

【請求項 9】

加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) が、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有するシラン系化合物と、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有していないシラン系化合物との組み合わせである請求項 6～8 の何れかの項に記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

【請求項 10】

工程 (X) が、下記の工程 (X1) である請求項 1～9 の何れかの項に記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

工程 (X1) : エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を調製した反応混合物を、水に分散又は溶解させることにより、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製する工程

【請求項 11】

工程 (X) で用いられる加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) が、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) である請求項 1～10 の何

れかの項に記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

【請求項 12】

親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) が、親水性基含有ウレタン系ポリマーの末端のイソシアネート基が少なくとも部分的にアルコキシシリル化されて得られる末端アルコキシシリル化親水性基含有ウレタン系ポリマーである請求項 11 記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

【請求項 13】

親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) が、親水性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-a)、親水性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-b)、ポリイソシアネート化合物 (A1-c)、およびイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A1-d) を反応して得られる親水性基含有アルコキシシリル基末端ウレタン系ポリマーである請求項 11 又は 12 記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

【請求項 14】

加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) が、アルコキシ基含有シラン系化合物である請求項 6～13 の何れかの項に記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

【請求項 15】

エチレン性不飽和単量体 (B) が、アクリル系単量体を含んでいる請求項 1～14 の何れかの項に記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

【請求項 16】

加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) が、加水分解性珪素原子含有基及びエチレン性不飽和結合含有基を有する化合物、又は加水分解性珪素原子含有基及びメルカプト基を有する化合物である請求項 1～15 の何れかの項に記載のビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部を有するビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法に関し、更に詳細には、耐熱水性、耐水性、耐熱性、耐候性に優れた硬化物を形成することができるビニル系－ウレタン系共重合体（例えば、アクリル系－ウレタン系共重合体や、アクリル系－シリコン系－ウレタン系共重合体など）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題を背景として、接着剤、シーリング材、塗料等の水性化が求められている。このような水性接着剤、水性シーリング材、水性塗料等の水性処理剤では、それらの接着性の他、硬化物（例えば、被膜など）の耐熱水性、耐水性、耐熱性、耐候性や透明性などの種々の特性を向上させるために、種々の化合物が提案されている（特許文献1～特許文献3参照）。しかしながら、未だに、耐熱水性、耐水性、耐熱性、耐候性、透明性の特性がすべて十分に満足できる硬化物を形成することができるものが得られていないのが現状である。

【0003】

【特許文献1】特開平11-263905号公報

【特許文献2】特開2001-40048号公報

【特許文献3】特開2001-2911号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は、水性であっても、優れた耐熱水性、耐水性、耐熱性および耐候性を有する硬化物を形成することができるビニル系－ウレタン系共重合体を効率よく製造することができる方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、さらに、有機溶媒を用いなくても、ビニル系－ウレタン系共重合体を効率よく製造することができる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の重合方法を利用すると、特定のウレタン系ポリマーに、特定の連結部を介して、ビニル系重合体鎖部（アクリル系重合体鎖部など）を結合させて得られるビニル系－ウレタン系共重合体が優れた効率で得られ、且つ該ビニル系－ウレタン系共重合体を用いると、水性であるにもかかわらず、耐熱水性、耐水性、耐熱性および耐候性に優れた硬化物（被膜など）を形成させることができることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

【0006】

すなわち、本発明は、ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部を有し、且つビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、珪素原子と酸素原子との結合を有する連結部を介して結合しているビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法であって、下記の工程（X）～（Y）を具備することの特徴とするビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法である。

工程（X）：加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）の水分散液又は水溶液を調製する工程

工程（Y）：加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体（B）を重合させ、且つ、前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか1種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有

基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

【0007】

前記工程 (Y) としては、下記の工程 (Y1-a)、(Y1-b)、(Y1-c) または (Y1-d) であってもよい。

工程 (Y1-a) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合に並行して、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いた反応を行って、ビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y1-b) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させた後、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いた反応を行って、ビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y1-c) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) における加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行った後、さらに、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させるとともに、前記化合物 (C) におけるエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行って、ビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y1-d) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) における加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行った後、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させるとともに、前記化合物 (C) におけるエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行い、且つこれらの反応に並行して、さらに添加された加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いた反応を行って、ビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

【0008】

また、前記工程 (Y) としては、下記の工程 (Y2-a)、(Y2-b) または (Y2-c) であってもよい。

工程 (Y2-a) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行った後、さらに、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記加水分解又は縮合の反応前、前記加水分解又は縮合の反応時、前記加水分解又は縮合の反応後乃至前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y2-b) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合に並行して、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記加水分解又は縮合や前記重合の反応前、前記加水分解又は縮合や前記重合の反応時、および前記加水分解又は縮合や前記重合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y2-c) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させた後、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行い、且つ、前記重合の反応前、前記重合の反応時、前記重合の反応後乃至前記加水分解又は縮合の反応前、前記加水分解又は縮合の反応時、および前記加水分解又は縮合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いてビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

【0009】

前記工程 (Y2-a) ~ (Y2-c) において用いられる加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) としては、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有するシラン系化合物と、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有していないシラン系化合物との組み合わせが好適である。

【0010】

また、工程 (X) としては、下記の工程 (X1) が好適である。

工程 (X1) : エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を調製した反応混合物を、水に分散又は溶解させることにより、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製する工程

【0011】

前記工程 (X) で用いられる加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) としては、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) を好適に用いることができる。前記親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) としては、親水性基含有ウレタン系ポリマーの末端のイソシアネート基が少なくとも部分的にアルコキシシリル化されて得られる末端アルコキシシリル化親水性基含有ウレタン系ポリマーが好適であり、なかでも、親水性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-a)、親水性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-b)、ポリイソシアネート化合物 (A1-c)、およびイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A1-d) を反応して得られる親水性基含有アルコキシシリル基末端ウレタン系ポリマーが好適である。

【0012】

また、前記加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) としては、アルコキシ基含有シラン系化合物を好適に用いることができる。

【0013】

さらにまた、前記エチレン性不飽和単量体 (B) としては、アクリル系単量体を含んでいることが好ましい。

【0014】

さらに、前記加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) としては、加水分解性珪素原子含有基及びエチレン性不飽和結合含有基を有する化合物、又は加水分解性珪素原子含有基及びメルカプト基を有する化合物が好適である。

【発明の効果】

【0015】

本発明のビニル系-ウレタン系共重合体は、前記構成を有しているので、水性であっても、優れた耐熱水性、耐水性、耐熱性および耐候性を有する硬化物を形成することができる。また、ビニル系-ウレタン系共重合体は、有機溶媒を用いなくとも、効率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

[ビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法]

ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部を有し、且つビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、珪素原子と酸素原子との結合を有する連結部を介して結合しているビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法は、前述のように、下記の工程 (X) ~ (Y) を具備している。

工程 (X) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製する工程

工程 (Y) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか 1 種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いて、ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部を有し、且つビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、珪素原子と酸素原子との結合を有する連結部を介して結合しているビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

#### 【0017】

本発明の製造方法により得られるビニル系-ウレタン系共重合体では、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とは、珪素原子と酸素原子との結合 (シロキサン結合; Si-O 結合) を有する連結部 (「Si-O 結合含有連結部」と称する場合がある) を介して結合されており、このような Si-O 結合含有連結部としては、Si-O 結合を有していれば、低分子量 (又は低分子タイプ) の Si-O 結合含有連結部であってもよく、高分子量 (又は高分子タイプ) の Si-O 結合含有連結部であってもよい。具体的には、Si-O 結合含有連結部としては、例えば、骨格又は主鎖が「-(Si-O)<sub>p</sub>-Si-」(p は 1 以上の整数である) で表される Si-O 結合含有連結部や、骨格又は主鎖が「-(Si-O)<sub>q</sub><sup>1</sup>-A-(O-Si)<sub>q</sub><sup>2</sup>-」[A は 2 価の有機基である (但し、「-(Si-O)<sub>q</sub>-Si-」(q は 1 以上の整数) で表される基を除く)。q<sup>1</sup> は 1 以上の整数、q<sup>2</sup> は 1 以上の整数である] で表される Si-O 結合含有連結部などが挙げられる。もちろん、「Si」は珪素原子、「O」は酸素原子を意味している。なお、Si-O 結合含有連結部が、高分子量 (又は高分子タイプ) の Si-O 結合含有連結部である場合、該高分子量の Si-O 結合含有連結部は、シリコン系重合体鎖部として用いることができる。一方、Si-O 結合含有連結部が、低分子量 (又は低分子タイプ) の Si-O 結合含有連結部である場合、該低分子量の Si-O 結合含有連結部は、シリコン系セグメントとして用いることができる。

#### 【0018】

なお、Si-O 結合含有連結部 (特に、高分子量の Si-O 結合含有連結部) は、網目状の構造を有していてもよい。また、Si-O 結合含有連結部が高分子量の Si-O 結合含有連結部 (シリコン系重合体鎖部) となっている場合、1 つのシリコン系重合体鎖部に、複数のウレタン系重合体鎖部、及び/又は、複数のビニル系重合体鎖部が結合していてもよい。さらにまた、逆に、複数のシリコン系重合体鎖部が、1 つのウレタン系重合体鎖部や、1 つのビニル系重合体鎖部に結合していてもよい。なお、すべてのシリコン系重合体鎖部に、ウレタン系重合体鎖部およびビニル系重合体鎖部がそれぞれ 1 つ以上必ず結合している必要はない。

#### 【0019】

従って、本発明のビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法によれば、(1) 重合体鎖部として、ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部の 2 つの重合体鎖部を有するビニル系-ウレタン系共重合体 (「ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体」と称する場合がある)、(2) 重合体鎖部として、ビニル系重合体鎖部、シリコン系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部の 3 つの重合体鎖部を有するビニル系-ウレタン系共重合体 (ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体; 「ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体」と称する場合がある) を調製することができる。

#### 【0020】

このように、本発明では、Si-O結合含有連結部が、低分子量のSi-O結合含有連結部か高分子量のSi-O結合含有連結部かによって、ビニル系-ウレタン系2元共重合体、ビニル系-ウレタン系3元共重合体として分類しているが、この分類は、便宜上行っているだけである。すなわち、ビニル系-ウレタン系2元共重合体とビニル系-ウレタン系3元共重合体との明確な差異がない場合があり、その場合は、いずれか一方に適宜分類してもよく、両者に含まれるものとして分類してもよい。

#### 【0021】

なお、ビニル系-ウレタン系共重合体において、ウレタン系重合体鎖部は、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）におけるウレタン系重合体から構成されており、ビニル系重合体鎖部は、エチレン性不飽和単量体（B）による重合体（ビニル系重合体）から構成されている。また、シリコン系重合体鎖部を有する場合、該シリコン系重合体鎖部は、基本的には、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物（D）の重合体（シリコン系重合体）から構成されている。

#### 【0022】

また、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）における加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基が加水分解性珪素原子含有基である場合、この加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）は、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物であるため、シリコン系重合体鎖部を形成することが可能である。すなわち、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）は、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物（D）としても利用することができる場合がある。従って、シリコン系重合体鎖部は、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）を構成単位として含む重合体鎖部から構成されている場合がある。

#### 【0023】

本発明では、前記工程（Y）としては、下記の工程（Y1-a）、（Y1-b）、（Y1-c）および（Y1-d）のうちいずれかの1つの工程、または2つ以上が組み合わされた工程とすることができる。

工程（Y1-a）：加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体（B）の重合に並行して、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）を用いた反応を行って、Si-O結合含有連結部が、低分子量又は高分子量のSi-O結合含有連結部であるビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程（Y1-b）：加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体（B）を重合させた後、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）を用いた反応を行って、Si-O結合含有連結部が、低分子量又は高分子量のSi-O結合含有連結部であるビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程（Y1-c）：加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）における加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行った後、さらに、エチレン性不飽和単量体（B）を重合させるとともに、前記化合物（C）におけるエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行って、Si-O結合含有連結部が、低分子量又は高分子量のSi-O結合含有連結部であるビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y1-d) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) における加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行った後、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させるとともに、前記化合物 (C) におけるエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を利用した反応を行い、且つこれらの反応に並行して、さらに添加された加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いた反応を行って、Si-O結合含有連結部が、低分子量又は高分子量のSi-O結合含有連結部であるビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

#### 【0024】

特に、ビニル系-ウレタン系共重合体が、ビニル系-ウレタン系3元共重合体である場合、前記工程 (Y) を、「加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) と加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) とを、それぞれ同時に又は別に、前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか1種以上の過程で用いて、ビニル系重合体鎖部、シリコン系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部を有し、且つビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、Si-O結合含有連結部としてのシリコン系重合体鎖部を介して結合しているビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程」とすることができる。具体的には、工程 (Y) は、下記の工程 (Y2-a)、(Y2-b)、(Y2-c) のうちいずれかの1つの工程、または2つ以上が組み合わされた工程とすることができる。

工程 (Y2-a) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行った後、さらに、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記加水分解又は縮合の反応前、前記加水分解又は縮合の反応時、前記加水分解又は縮合の反応後乃至前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか1種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いて、Si-O結合含有連結部がシリコン系重合体鎖部であるビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y2-b) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合に並行して、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させ、且つ、前記加水分解又は縮合や前記重合の反応前、前記加水分解又は縮合や前記重合の反応時、および前記加水分解又は縮合や前記重合の反応後のうち少なくともいずれか1種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いて、Si-O結合含有連結部がシリコン系重合体鎖部であるビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

工程 (Y2-c) : 加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させた後、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行い、且つ、前記重合の反応前、前記重合の反応時、前記重合の反応後乃至前記加水分解又は縮合の反応前、前記加水分解又は縮合の反応時、および前記加水分解又は縮合の反応後のうち少なくともいずれか1種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) を用いて、Si-O結合含有連結部がシリコン系重合体鎖部であるビニル系-ウレタン系共重合体を調製する工程

#### 【0025】

すなわち、本発明のビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法には、ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体を製造する方法として、前記工程 (X) ~ 前記工程 (Y) [例えば、工程 (Y1-a)、工程 (Y1-b)、工程 (Y1-c)、工程 (Y1-d)] を具備する方法が含まれる。なお、前記工程 (Y) [特に、工程 (Y1-a)、工程 (Y1-b)、工程 (Y1-c)、工程 (Y1-d)] において、ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体を製造する場合、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物 (C) (「化合物 (C)」と称する場合がある) の加水分解又は縮合等の反応は、低分子量の Si-O 結合含有連結部を形成する範囲で行うことが重要である。また、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物 (D) (「シラン系化合物 (D)」と称する場合がある) の加水分解または縮合は、実質的には行わないが、低分子量の Si-O 結合含有連結部を形成する範囲であれば行うことができる。

#### 【0026】

具体的には、工程 (Y1-a) では、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合により、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応が生じているとともに、化合物 (C) の反応が生じている。より具体的には、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応により、エチレン性不飽和単量体 (B) による重合体又は重合物 (ビニル系重合体) が生成するとともに、化合物 (C) に由来するエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基 (「不飽和結合反応性基」と称する場合がある) と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応 (付加反応又は重合反応など)、および化合物 (C) に由来する加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基 (「加水分解反応性基」と称する場合がある) と、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) (「ウレタン系ポリマー (A)」と称する場合がある) における加水分解性珪素原子含有基との反応 (加水分解反応又は縮合反応など) が生じ、さらに、必要に応じて化合物 (C) 同士の反応 (加水分解反応又は縮合反応) が生じて、低分子量の Si-O 結合含有連結部 (例えば、珪素原子-酸素原子-珪素原子の結合、又は該結合を含む低分子量の連結部) を介して、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合しているビニル系-ウレタン系共重合体 (ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体) が得られる。

#### 【0027】

また、工程 (Y1-b) では、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合により、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応が生じており、このエチレン性不飽和単量体 (B) の重合により、エチレン性不飽和単量体 (B) による重合体又は重合物 (ビニル系重合体) が生成し、ウレタン系ポリマー (A) と、ビニル系重合体とを含有する混合物が得られる。さらに、この混合物中で、化合物 (C) の反応を行っており、これにより、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応、および化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、ウレタン系ポリマー (A) における加水分解性珪素原子含有基との反応が生じ、さらに、必要に応じて化合物 (C) 同士の反応が生じて、低分子量の Si-O 結合含有連結部を介して、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合しているビニル系-ウレタン系共重合体 (ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体) が得られる。

#### 【0028】

さらにまた、工程 (Y1-c) では、エチレン性不飽和単量体 (B) の反応を生じさせずに、まず、化合物 (C) の反応を行っている。これにより、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、ウレタン系ポリマー (A) における加水分解性珪素原子含有基との反応が生じ、さらに、必要に応じて化合物 (C) 同士の反応が生じて、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系セグメント部を有するウレタン系ポリマーが生成する。そして、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系セグメント部を有するウレタン系ポリマーを得た後、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合と、前記化合物 (C) における不飽和結合反応性基を利用した反応とを行っている。より具体的には、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合により、エチレン性不飽和単量体 (B) による重合体又は重合物 (ビニル系重合体) が生成するとともに、前記化合物 (C) における不飽和結合反応性基を

利用した反応により、前記シリコン系セグメント部を有するウレタン系ポリマーにおける化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応が生じ、低分子量の Si-O 結合含有連結部を介して、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合しているビニル系-ウレタン系共重合体 (ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体) が得られる。

#### 【0029】

さらに、工程 (Y1-d) では、工程 (Y1-c) と同様に、エチレン性不飽和単量体 (B) の反応を生じさせずに、まず、化合物 (C) の反応を行っている。これにより、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、ウレタン系ポリマー (A) における加水分解性珪素原子含有基との反応が生じ、さらに、必要に応じて化合物 (C) 同士の反応が生じて、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系セグメント部を有するウレタン系ポリマーが生成する。そして、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系セグメント部を有するウレタン系ポリマーを得た後、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合と、前記化合物 (C) における不飽和結合反応性基を利用した反応とを行うとともに、さらにこの反応系内に添加した化合物 (C) の反応を行っている。より具体的には、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合により、エチレン性不飽和単量体 (B) による重合体又は重合物 (ビニル系重合体) が生成するとともに、前記化合物 (C) における不飽和結合反応性基を利用した反応により、前記シリコン系セグメント部を有するウレタン系ポリマーにおける化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応が生じている。また、さらに添加した化合物 (C) の反応により、該化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、前記エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合や最初に添加した化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基との反応、および該化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、前記ウレタン系ポリマー (A) に由来する加水分解性珪素原子含有基や最初に添加した化合物 (C) に由来する加水分解反応性基との反応、さらに、必要に応じて該化合物 (C) 同士の反応が生じ、低分子量の Si-O 結合含有連結部を介して、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合しているビニル系-ウレタン系共重合体 (ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体) が得られる。

#### 【0030】

なお、前記工程 (Y1-a)、工程 (Y1-b)、工程 (Y1-c)、工程 (Y1-d) では、化合物 (C) の種類やその使用量、他、反応条件等によって、ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体ではなく、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を得られる場合がある。従って、工程 (Y1-a)、工程 (Y1-b)、工程 (Y1-c)、工程 (Y1-d) では、目的とするビニル系-ウレタン系共重合体の種類 (ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体) に応じて、化合物 (C) の種類やその使用量、反応条件等を適宜調整することが重要である。具体的には、工程 (Y1-a) ~ 工程 (Y1-d) において、化合物 (C) として、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基として加水分解性珪素原子含有基を有する化合物 (C) を用い、且つ該化合物 (C) の使用量を、高分子量の Si-O 結合含有連結部を形成する範囲の使用量とすることにより、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を調製することができる。この場合、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基として加水分解性珪素原子含有基を有する化合物 (C) は、シラン系化合物 (D) としての機能も有しており、化合物 (C) の加水分解又は縮合が、高分子量の Si-O 結合含有連結部が形成されるように、行われている。

#### 【0031】

従って、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基として加水分解性珪素原子含有基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物は、その使用目的により、化合物 (C) や、シラン系化合物 (D) として、適宜分類することができる。例えば、ウレタン系ポリマー (A)、シリコン系セグメント部を有するウレタン系ポリマー (A) またはシリコン系重合体鎖部を有するウレタン系ポリマー (A) と、ビニル系重合体とを連結させることを主目的として用いられる場合は、化合物 (C) と

して分類することができ、一方、高分子量の Si-O 結合含有連結部としてのシリコン系重合体鎖部を形成することを主目的として用いられる場合は、化合物 (C) の一部を化合物 (D) として分類することができる。すなわち、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基として加水分解性珪素原子含有基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物は、化合物 (C) としてのみ分類されていてもよく、化合物 (C) 及びシラン系化合物 (D) として分類されていてもよい。

#### 【0032】

また、本発明のビニル系-ウレタン系共重合体の製造方法には、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を製造する方法として、前記工程 (X) ~ 前記工程 (Y) [例えば、工程 (Y1-a)、工程 (Y1-b)、工程 (Y1-c)、工程 (Y1-d)] を具備する方法が含まれるとともに、さらに、前記工程 (X) ~ 前記工程 (Y2-a)、前記工程 (X) ~ 前記工程 (Y2-b)、前記工程 (X) ~ 前記工程 (Y2-c)、またはこれらを組み合わせた工程を具備する方法が含まれる。なお、前記工程 (Y1-a)、工程 (Y1-b)、工程 (Y1-c)、工程 (Y1-d) では、化合物 (C) の加水分解又は縮合等の反応は、高分子量の Si-O 結合含有連結部を形成する範囲で行うことが重要である。従って、前記工程 (Y1-a) ~ 工程 (Y1-d) では、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を製造する際には、化合物 (C) として、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基として加水分解性珪素原子含有基を有する化合物 (C) を用い、該化合物 (C) をシラン系化合物 (D) として利用していることになる。すなわち、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を製造する場合、前記工程 (Y) において、高分子量の Si-O 結合含有連結部が形成されるように、シラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行っている。なお、前記工程 (Y2-a) ~ 工程 (Y2-c) では、シラン系化合物 (D) の加水分解または縮合には、不飽和結合反応性基を有していないシラン系化合物 (D) の加水分解または縮合だけでなく、不飽和結合反応性基を有しているシラン系化合物 (D) [すなわち、シラン系化合物 (D) として分類される化合物 (C)] の加水分解または縮合も含まれる。従って、高分子量の Si-O 結合含有連結部の構成単位として、化合物 (C) に由来する構成単位が含まれている場合がある。

#### 【0033】

前記工程 (Y2-a) では、シラン系化合物 (D) の加水分解又は縮合により、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基同士の間や、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基と、ウレタン系ポリマー (A) の加水分解性珪素原子含有基との間で、反応 (加水分解反応又は縮合反応) が生じて、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系重合体鎖部を有するウレタン系ポリマーが生成する。この加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系重合体鎖部を有するウレタン系ポリマーと、シラン系化合物 (D) の加水分解又は縮合を行う前の加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) とは、加水分解性珪素原子含有基を有していることが共通しているが、加水分解性珪素原子含有基と、ウレタン系重合体鎖部との間に、高分子量の Si-O 結合含有連結部 (シリコン系重合体鎖部) を有しているかないかが異なっていること、また、加水分解性珪素原子含有基の種類も異なっている場合があることが相違している。

#### 【0034】

そして、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系重合体鎖部を有するウレタン系ポリマーを得た後、さらに、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させており、該重合により、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応が生じている。また、前記加水分解又は縮合の前や後、前記加水分解又は縮合と並行して (同時に)、前記重合の前や後、前記重合と並行して (同時に)、またはこれらの組み合わせで、化合物 (C) を用いた反応を行っており、これにより、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応 (付加反応又は重合反応など)、および化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系重合体鎖部を有するウレタン系ポリマーにおける加水分解性珪素原子含有基との反応 (加水分解反応又は縮合反応など) などが生じ、さらに、必要に応

じて該化合物 (C) 同士や化合物 (C) とシラン系化合物 (D) との反応などが生じている。前記エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応により、ビニル系重合体鎖部が形成されることになる。さらにまた、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応、および化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、加水分解性珪素原子含有基を有しているシリコン系重合体鎖部を有するウレタン系ポリマーにおける加水分解性珪素原子含有基との反応により、ビニル系重合体鎖部とシリコン系重合体鎖部とが結合されることになる。また、化合物 (C) 同士や化合物 (C) とシラン系化合物 (D) との反応により、Si-O 結合含有連結部の鎖長が長くなる場合がある。従って、この工程 (Y2-a) により、高分子量の Si-O 結合含有連結部 (すなわち、シリコン系重合体鎖部) を介して、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合しているビニル系-ウレタン系共重合体 (すなわち、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体; ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体) が得られる。

#### 【0035】

また、前記工程 (Y2-b) では、シラン系化合物 (D) の加水分解または縮合と、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合とを並行して (同時に) 行っており、また、これらの反応と並行して (同時に) 又はこれらの反応の前や後に、化合物 (C) を用いた反応を行っている。これにより、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基同士の間や、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基と、ウレタン系ポリマー (A) の加水分解性珪素原子含有基との間で、反応 (加水分解反応又は縮合反応) が生じているとともに、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応が生じている。また、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応 (付加反応又は重合反応など)、およびシラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基と、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基との間でも反応 (加水分解反応又は縮合反応など) が生じ、さらに、必要に応じて該化合物 (C) 同士や化合物 (C) とシラン系化合物 (D) との反応などが生じている。前記シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基同士の間での反応により、シリコン系重合体鎖部が形成されことになり、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応により、ビニル系重合体鎖部が形成されることになる。また、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基と、ウレタン系ポリマー (A) の加水分解性珪素原子含有基との間の反応により、シリコン系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合されることになる。さらにまた、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応、およびシラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基と、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基との間の反応により、ビニル系重合体鎖部とシリコン系重合体鎖部とが結合されることになる。また、化合物 (C) 同士や化合物 (C) とシラン系化合物 (D) との反応により、Si-O 結合含有連結部の鎖長が長くなる場合がある。従って、この工程 (Y2-b) により、高分子量の Si-O 結合含有連結部 (シリコン系重合体鎖部) を介して、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合しているビニル系-ウレタン系共重合体 (ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体; ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体) が得られる。

#### 【0036】

さらにまた、前記工程 (Y2-c) では、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合により、エチレン性不飽和単量体 (B) による重合体又は重合物 (ビニル系重合体) が生成し、ウレタン系ポリマー (A) と、ビニル系重合体とを含有する混合物が得られる。さらに、この混合物中で、シラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行っている。また、前記重合の前や後、前記重合と並行して (同時に)、前記加水分解又は縮合の前や後、前記加水分解又は縮合と並行して (同時に)、またはこれらの組み合わせで、化合物 (C) を用いた反応を行っている。これにより、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基同士の間や、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基と、ウレタン系ポリマー (A) の加水分解性珪素原子含有基との間で、反応 (加水分解反応又は縮合

反応など)が生じている。また、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体(B)に由来するエチレン性不飽和結合との反応(付加反応又は重合反応など)、およびシラン系化合物(D)に由来する加水分解性珪素原子含有基と、化合物(C)に由来する加水分解反応性基との間でも反応(加水分解反応又は縮合反応など)が生じ、さらに、必要に応じて該化合物(C)同士や化合物(C)とシラン系化合物(D)との反応などが生じている。前記シラン系化合物(D)に由来する加水分解性珪素原子含有基同士の間の反応により、シリコン系重合体鎖部が形成されることになる。また、シラン系化合物(D)に由来する加水分解性珪素原子含有基と、ウレタン系ポリマー(A)の加水分解性珪素原子含有基との間の反応により、シリコン系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合されることになる。さらにまた、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体(B)に由来するエチレン性不飽和結合との反応、およびシラン系化合物(D)に由来する加水分解性珪素原子含有基と、化合物(C)に由来する加水分解反応性基との間の反応により、ビニル系重合体鎖部とシリコン系重合体鎖部とが結合されることになる。また、化合物(C)同士や化合物(C)とシラン系化合物(D)との反応により、Si-O結合含有連結部の鎖長が長くなる場合がある。従って、この工程(Y2-c)により、高分子量のSi-O結合含有連結部(シリコン系重合体鎖部)を介して、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが結合しているビニル系-ウレタン系共重合体(ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体;ビニル系-ウレタン系3元共重合体)が得られる。

#### 【0037】

前記工程(Y2-a)～(Y2-c)において、化合物(C)を用いる過程としては、シラン系化合物(D)の加水分解又は縮合の反応時や該反応後の過程が好ましい。例えば、前記工程(Y2-a)では、化合物(C)は、シラン系化合物(D)の加水分解又は縮合の反応時、シラン系化合物(D)の加水分解又は縮合の反応後乃至エチレン性不飽和単量体(B)の重合の反応前、エチレン性不飽和単量体(B)の重合の反応時、エチレン性不飽和単量体(B)の重合の反応後に用いることが好ましい。また、前記工程(Y2-b)では、化合物(C)は、シラン系化合物(D)の加水分解又は縮合やエチレン性不飽和単量体(B)の重合の反応時、シラン系化合物(D)の加水分解又は縮合やエチレン性不飽和単量体(B)の重合の反応後に用いることが好ましい。さらに、前記工程(Y2-c)では、化合物(C)は、シラン系化合物(D)の加水分解又は縮合の反応時、シラン系化合物(D)の加水分解又は縮合の反応後に用いることが好ましい。

#### 【0038】

なお、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基としては、その反応系内の成分に応じて、化合物(C)における不飽和結合反応性基、化合物(C)とウレタン系ポリマー(A)との反応により得られたポリマーにおける不飽和結合反応性基、化合物(C)とエチレン性不飽和単量体(B)との反応により得られた化合物(重合体を含む)における不飽和結合反応性基、化合物(C)とシラン系化合物(D)との反応により得られた化合物(重合体を含む)における不飽和結合反応性基、化合物(C)とシラン系化合物(D)とウレタン系ポリマー(A)との反応により得られたポリマーにおける不飽和結合反応性基、化合物(C)とエチレン性不飽和単量体(B)とシラン系化合物(D)との反応により得られた化合物(重合体を含む)における不飽和結合反応性基などが挙げられる。一方、化合物(C)に由来する加水分解反応性基としては、その反応系内の成分に応じて、化合物(C)における加水分解反応性基、化合物(C)とウレタン系ポリマー(A)との反応により得られたポリマーにおける加水分解反応性基、化合物(C)とエチレン性不飽和単量体(B)との反応により得られた化合物(重合体を含む)における加水分解反応性基、化合物(C)とシラン系化合物(D)との反応により得られた化合物(重合体を含む)における加水分解反応性基、化合物(C)とシラン系化合物(D)とウレタン系ポリマー(A)との反応により得られたポリマーにおける加水分解反応性基、化合物(C)とエチレン性不飽和単量体(B)とシラン系化合物(D)との反応により得られた化合物(重合体を含む)における加水分解反応性基などが挙げられる。化合物(C)同士の反応には、化合

物 (C) における不飽和結合反応性基同士の反応や、化合物 (C) における加水分解反応性基同士の反応の他、化合物 (C) における不飽和結合反応性基と、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基との反応、化合物 (C) における加水分解反応性基と、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基との反応などが含まれる。

#### 【0039】

また、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合としては、その反応系内の成分に応じて、エチレン性不飽和単量体 (B) におけるエチレン性不飽和結合、エチレン性不飽和単量体 (B) と化合物 (C) との反応により得られた化合物 (重合体を含む) におけるエチレン性不飽和結合の他、エチレン性不飽和単量体 (B) と化合物 (C) とウレタン系ポリマー (A) との反応により得られたポリマーにおけるエチレン性不飽和結合、エチレン性不飽和単量体 (B) と化合物 (C) とシラン系化合物 (D) との反応により得られた化合物 (重合体を含む) におけるエチレン性不飽和結合などが挙げられる。

#### 【0040】

さらにまた、ウレタン系ポリマー (A) に由来する加水分解性珪素原子含有基としては、その反応系内の成分に応じて、ウレタン系ポリマー (A) における加水分解性珪素原子含有基、ウレタン系ポリマー (A) と化合物 (C) との反応により得られたポリマーにおける加水分解性珪素原子含有基の他、ウレタン系ポリマー (A) と化合物 (C) とエチレン性不飽和単量体 (B) との反応により得られたポリマーにおける加水分解性珪素原子含有基、ウレタン系ポリマー (A) とシラン系化合物 (D) と化合物 (C) との反応により得られたポリマーにおける加水分解性珪素原子含有基などが挙げられる。

#### 【0041】

さらに、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基としては、その反応系内の成分に応じて、シラン系化合物 (D) における加水分解性珪素原子含有基、シラン系化合物 (D) とウレタン系ポリマー (A) との反応により得られたポリマーにおける加水分解性珪素原子含有基の他、シラン系化合物 (D) と化合物 (C) との反応により得られた化合物 (重合体を含む) における加水分解性珪素原子含有基、シラン系化合物 (D) とウレタン系ポリマー (A) と化合物 (C) との反応により得られたポリマーにおける加水分解性珪素原子含有基などが挙げられる。

#### 【0042】

このように、本発明では、前記工程 (X) ~ (Y) [工程 (Y1-a) ~ 工程 (Y1-d)、工程 (Y2-a) ~ 工程 (Y2-c)] を具備しているので、前記ビニル系-ウレタン系共重合体を効率よく製造することができる。

#### 【0043】

特に、工程 (X) としては、下記の工程 (X1) であることが好ましい。

工程 (X1) : エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を調製した反応混合物を、水に分散又は溶解させることにより、エチレン性不飽和単量体 (B) を含んでいる、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製する工程

#### 【0044】

このように、ウレタン系ポリマー (A) を調製する際に、エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として用いると、従来のように溶媒の除去を行う必要がなく、より一層優れた効率で、ビニル系-ウレタン系共重合体を製造することができるようになる。また、従来では、ウレタン系ポリマー (A) の調製の際に用いられる溶媒として、メチルエチルケトンなどの有機溶媒が用いられているが、前記工程 (X1) を採用することにより、このような有機溶媒を廃液として処分しなくてもよくなり、環境的な観点からも優れており、また、コストを低減させることが可能である。

#### 【0045】

[工程 (X)]

工程 (X) は、前述のように、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー

(A) の水分散液又は水溶液を調製する工程であり、例えば、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を、水に分散又は溶解させることにより、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製することができる。

#### 【0046】

(加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A))

加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) としては、分子内に (特に、主鎖の骨格として) ウレタン結合を含有するウレタン系重合体鎖部を有しており、また分子内に少なくとも 1 つの加水分解性珪素原子含有基を含有しているポリマーであれば特に制限されない。このようなウレタン系ポリマー (A) において、ウレタン系ポリマーに加水分解性珪素原子含有基が導入される方法としては、特に制限されず、加水分解性珪素原子を有していないウレタン系ポリマーに、加水分解性珪素原子含有基を導入する従来公知の方法や、この従来公知の方法から類推される方法などを適宜利用することができる。例えば、ウレタン系ポリマーを構成するモノマー成分として、加水分解性珪素原子含有基を有するモノマーを用いる方法、各種官能基を有するウレタン系ポリマーに、前記ウレタン系ポリマー中の官能基に対する反応性官能基、および加水分解性珪素原子含有基を有している化合物を反応させる方法などが挙げられる。具体的には、前者の方法としては、モノマー成分として、加水分解性珪素原子含有基を少なくとも 1 つ有し、且つ、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基等のイソシアネート反応性基を複数有する化合物、加水分解性珪素原子含有基を有するポリイソシアネート化合物を用いる方法などが挙げられる。また、後者の方法としては、官能基として、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基等を有するウレタン系ポリマーに、前記ウレタン系ポリマー中の官能基に対する反応性官能基として、加水分解性珪素原子含有基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基等を有する加水分解性珪素原子含有化合物 (アルコキシシラン系化合物など) を反応させる方法などが挙げられる。なお、このような、前記ウレタン系ポリマー中の官能基に対する反応性官能基、および加水分解性珪素原子含有基を有している化合物としては、例えば、下記に示されるイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A1-d) などを用いることができる。

#### 【0047】

ウレタン系ポリマー (A) は、単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0048】

ウレタン系ポリマー (A) において、加水分解性珪素原子含有基としては、加水分解性シリル基を好適に用いることができる。従って、ウレタン系ポリマー (A) としては、加水分解性シリル基を有するウレタン系ポリマー (加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー) を好適に用いることができる。

#### 【0049】

工程 (X) では、ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製しているので、ウレタン系ポリマー (A) としては、水に対して分散性又は溶解性を有していることが重要である。そのため、ウレタン系ポリマー (A) は、分散性又は溶解性を発揮することが可能な基を有していることが重要であり、このような基としては、親水性基 (アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基など) が好適である。従って、ウレタン系ポリマー (A) としては、分子内に少なくとも 1 つの親水性基を有する加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー (親水性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー) を好適に用いることができる。

#### 【0050】

また、加水分解性シリル化ウレタン系ポリマーにおける加水分解性シリル基としては、特にアルコキシシリル基が好適である。このようなアルコキシシリル基におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブ

トキシ基、イソブチルオキシ基、s-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基（炭素数が1～4のアルコキシ基）を好適に用いることができる。さらに好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（なかでもメトキシ基、エトキシ基）が挙げられる。もちろん、炭素数が5以上のアルコキシ基であってもよい。

#### 【0051】

このようなアルコキシ基は、1つのケイ素原子に、通常、1～3個（好ましくは2又は3個）結合している。なお、アルコキシ基は単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。すなわち、1つのケイ素原子には、同一のアルコキシ基が結合していてもよく、異なるアルコキシ基が2種以上組み合わせられて結合していてもよい。

#### 【0052】

従って、加水分解性シリル化ウレタン系ポリマーとしては、アルコキシシリル化ウレタン系ポリマーを好適に用いることができ、なかでも、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー（A1）が好適である。

#### 【0053】

前記親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー（A1）としては、例えば、分子内に少なくとも1つの親水性基を含有し、且つ分子内に少なくとも1つのアルコキシシリル基を含有しているウレタン系ポリマーであれば特に制限されないが、特に、親水性基含有ウレタン系ポリマーの末端のイソシアネート基が少なくとも部分的にアルコキシシリル化されて得られる末端アルコキシシリル化親水性基含有ウレタン系ポリマーを好適に用いることができる。

#### 【0054】

より具体的には、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー（A1）としては、例えば、親水性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物（A1-a）、親水性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物（A1-b）、ポリイソシアネート化合物（A1-c）、およびイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物（A1-d）を反応して得られる親水性基含有アルコキシシリル基末端ウレタン系ポリマーなどが挙げられる。

#### 【0055】

（親水性基非含有・複数のイソシアネート反応性基含有化合物（A1-a））

親水性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物（A1-a）（以下、「イソシアネート反応性化合物（A1-a）」と称する場合がある）は、分子内に、アニオン性基、カチオン性基やノニオン性基などの親水性基を有しておらず、かつ分子内に少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物であれば特に制限されない。該イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対する反応性を有する基であれば特に制限されず、例えば、ヒドロキシル基、第1級アミノ基（無置換アミノ基）、第2級アミノ基（モノ置換アミノ基）、メルカプト基などが挙げられる。なお、イソシアネート反応性基は、1種のみであってもよく、2種以上組み合わせられていてもよい。本発明では、該イソシアネート反応性基としては、ヒドロキシル基、第1級アミノ基、第2級アミノ基が好ましく、特にヒドロキシル基が好適である。従って、イソシアネート反応性化合物（A1-a）としては、例えば、親水性基非含有ポリオール化合物、親水性基非含有ポリアミン化合物、親水性基非含有ポリチオール化合物（好ましくは、親水性基非含有ポリオール化合物や親水性基非含有ポリアミン化合物）などを用いることができ、特に親水性基非含有ポリオール化合物（親水性基非含有で且つ複数のヒドロキシル基を含有する化合物）が好適である。イソシアネート反応性化合物（A1-a）は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0056】

イソシアネート反応性化合物（A1-a）としての親水性基非含有ポリオール化合物（A1-a）（以下、「ポリオール（A1-a）」と称する場合がある）としては、分子内に親水性基（アニオン性基、カチオン性基やノニオン性基などの親水性基）を有しておらず、かつ分子

内に少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物であれば特に制限されない。ポリオール (A1-a) としては、例えば、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール、ヒマシ油などが挙げられる。

#### 【0057】

ポリオール (A1-a) において、多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-テトラメチレンジオール、1, 3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1, 3-トリメチレンジオール、1, 5-ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類 (1, 4-シクロヘキサンジオールなど)、ビスフェノール類 (ビスフェノールAなど)、糖アルコール類 (キシリトールやソルビトールなど) などが含まれる。

#### 【0058】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールの他、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体などのモノマー成分として複数のアルキレンオキシドを含む (アルキレンオキサイド-他のアルキレンオキサイド) 共重合体などが挙げられる。

#### 【0059】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物; 環状エステル (ラクトン) の開環重合物; 多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの3種類の成分による反応物などを用いることができる。多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合物において、多価アルコールとしては、前記例示の多価アルコールを用いることができる。一方、多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸; 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸; テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、環状エステルの開環重合物において、環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。3種類の成分による反応物において、多価アルコール、多価カルボン酸、環状エステルとしては、前記例示のものなどを用いることができる。

#### 【0060】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物; 環状炭酸エステル (アルキレンカーボネートなど) の開環重合物などが挙げられる。具体的には、多価アルコールとホスゲンとの反応物において、多価アルコールとしては、前記例示の多価アルコールを用いることができる。また、環状炭酸エステルの開環重合物において、アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートなどが挙げられる。なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。

#### 【0061】

ポリオレフィンポリオールは、オレフィンを重合体又は共重合体の骨格 (又は主鎖) の成分とし且つ分子内に (特に末端に) ヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。前記オレフィンとしては、末端に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン (例えば、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンなど) であってもよく、また末端以外の部位に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン (例えば、イソブテンなど) であってもよく

、さらにはジエン（例えば、ブタジエン、イソプレンなど）であってもよい。

#### 【0062】

ポリアクリルポリオールは、（メタ）アクリレートを重合体又は共重合体の骨格（又は主鎖）の成分とし且つ分子内にヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシルなどの（メタ）アクリル酸C<sub>1-20</sub>アルキルエステルなど〕が好適に用いられる。

#### 【0063】

なお、ポリオレフィンポリオールやポリアクリルポリオールにおいて、分子内にヒドロキシル基を導入するために、オレフィンや（メタ）アクリレートの共重合成分として、ヒドロキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物〔例えば、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシルアルキルなど〕を用いることができる。

#### 【0064】

ポリオール（A1-a）としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを好適に用いることができる。

#### 【0065】

なお、イソシアネート反応性化合物（A1-a）としての、親水性基非含有ポリアミン化合物や親水性基非含有ポリチオール化合物としては、例えば、前記例示の親水性基非含有ポリオール化合物（A1-a）に対応する親水性基非含有ポリアミン化合物や親水性基非含有ポリチオール化合物などが挙げられる。

#### 【0066】

例えば、イソシアネート反応性化合物（A1-a）としての親水性基非含有ポリアミン化合物には、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン、芳香脂肪族ポリアミンなどが含まれる。また、親水性基非含有ポリアミン化合物としては、ヒドラジン及びその誘導体などの親水性基非含有ポリアミン誘導体も用いることができる。

#### 【0067】

脂肪族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-トリメチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 3-ペンタメチレンジアミン、1, 5-ペンタメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 2-ブチレンジアミン、2, 3-ブチレンジアミン、1, 3-ブチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンの他、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが挙げられる。

#### 【0068】

脂環式ポリアミンとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3-シクロヘキサレンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-アミノ-1-メチル-4-アミノメチルシクロヘキサン、1-アミノ-1-メチル-3-アミノメチルシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、4, 4'-メチレンビス（3-メチル-シクロヘキシルアミン）、メチル-2, 3-シクロヘキサレンジアミン、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジアミン、メチル-2, 6-シクロヘキサレンジアミン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等の脂環式ジアミンなどが挙げられる。

#### 【0069】

芳香族ポリアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、ナフチレン-1,4-ジアミン、ナフチレン-1,5-ジアミン、4,4'-ジフェニルジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、2,4'-ジフェニルメタンジアミン、4,4'-ジフェニルエーテルジアミン、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジアミン、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジアミン、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジアミン、4,4'-ジフェニルプロパングジアミン、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミンなどが挙げられる。

#### 【0070】

芳香脂肪族ポリアミンとしては、例えば、1,3-キシリレンジアミン、1,4-キシリレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-1,3-キシリレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-1,4-キシリレンジアミン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジアミノ-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-ビス(1-アミノ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,4-ビス(1-アミノ-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルアミノメチル)ベンゼン等の芳香脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

#### 【0071】

親水性基非含有ポリアミン誘導体としてのヒドラジン及びその誘導体としては、例えば、ヒドラジンや、ジヒドラジド系化合物などが挙げられる。ジヒドラジド系化合物には、例えば、カルボジヒドラジド(カルボヒドラジド)、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドなどの脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド類；イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジドなどの芳香族ジカルボン酸ジヒドラジド類；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジヒドラジドなどの脂環式ジカルボン酸ジヒドラジド類などが含まれる。

#### 【0072】

イソシアネート反応性化合物(A1-a)の分子量は、特に制限されず、低分子量化合物、高分子量化合物のいずれであってもよい。なお、イソシアネート反応性化合物(A1-a)が低分子量化合物(例えば、低分子量の親水性基非含有ポリオール化合物や、低分子量の親水性基非含有ポリアミン化合物など)である場合、鎖延長剤として利用することも可能である。

#### 【0073】

(親水性基及び複数のイソシアネート反応性基含有化合物(A1-b))

親水性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1-b)(以下、「イソシアネート反応性化合物(A1-b)」と称する場合がある)は、分子内に少なくとも1つの親水性基(アニオン性基、カチオン性基やノニオン性基など)を有しており、かつ分子内に少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物であれば特に制限されない。イソシアネート反応性化合物(A1-b)において、親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基やノニオン性基などが挙げられ、特に、アニオン性基が好適である。アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホ基を好適に用いることができ、なかでもカルボキシル基が最適である。なお、カチオン性基としては、例えば、第3級アミノ基(ジ置換アミノ基)などが挙げられる。また、ノニオン性基としては、例えば、ポリオキシアルキレン鎖(ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、オキシエチレン-オキシプロピレン鎖ポリマー鎖など)を含有する基などが挙げられる。

#### 【0074】

また、イソシアネート反応性化合物(A1-b)において、イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対する反応性を有する基であれば特に制限されず、例えば、ヒドロキシル基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。なお、イソシアネート反応性基は、1種のみであってもよく、2種以上組み合わせられていてもよい。本発明では、該イソシアネート反応性基としては、ヒドロキシル基、第1級アミノ基、第2級アミノ基が好ましく、特にヒドロキシル基が好適である。

#### 【0075】

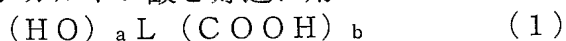
従って、イソシアネート反応性化合物 (A1-b) としては、例えば、親水性基含有ポリオール化合物、親水性基含有ポリアミン化合物、親水性基含有ポリチオール化合物などを用いることができ、特に親水性基含有ポリオール化合物（親水性基及び複数のヒドロキシル基を含有する化合物）が好適である。イソシアネート反応性化合物 (A1-b) は単独で又は 2 種以上組み合わせ使用することができる。

#### 【0076】

以上より、イソシアネート反応性化合物 (A1-b) としては、親水性基がアニオン性基であり、イソシアネート反応性基がヒドロキシル基であるアニオン性基含有ポリオール化合物（アニオン性基及び複数のヒドロキシル基を含有する化合物）が好適である。

#### 【0077】

イソシアネート反応性化合物 (A1-b) としてのアニオン性基含有ポリオール化合物 (A1-b)（以下、「ポリオール (A1-b)」と称する場合がある）としては、例えば、前記ポリオール (A1-a) の項で例示のポリオールにカルボキシル基が導入されたカルボキシル基含有ポリオールなどが挙げられる。本発明では、ポリオール (A1-b) としては、アニオン性基を有する低分子量のポリオールが好ましく、特に、下記式 (1) で表されるポリヒドロキシカルボン酸を好適に用いることができる。



（但し、式 (1) において、L は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素部位を示す。a は 2 以上の整数であり、b は 1 以上の整数である。）

#### 【0078】

前記式 (1) において、L の炭化水素部位としては、脂肪族炭化水素部位であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の形態のいずれであってもよい。また、a, b は同一であってもよく、異なってもよい。2 つ以上のヒドロキシル基は、同一の炭素原子に結合していてもよく、異なる炭素原子に結合していてもよい。さらに、b が 2 以上である場合、2 つ以上のカルボキシル基は、同一の炭素原子に結合していてもよく、異なる炭素原子に結合していてもよい。

#### 【0079】

このようなポリヒドロキシカルボン酸としては、特に、ジメチロールアルカン酸（なかでも、2, 2-ジメチロールアルカン酸）が好適である。ジメチロールアルカン酸としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、2, 2-ジメチロールヘキサン酸、2, 2-ジメチロールヘプタン酸、2, 2-ジメチロールオクタン酸、2, 2-ジメチロールノナン酸、2, 2-ジメチロールデカン酸などが挙げられる。

#### 【0080】

なお、イソシアネート反応性化合物 (A1-b) としてのカチオン性基含有ポリオール化合物 (A1-b) としては、例えば、前記ポリオール (A1-a) の項で例示のポリオールに、第 3 級アミノ基（ジ置換アミノ基）が導入されたものに相当する第 3 級アミノ基含有ポリオールなどが挙げられる。カチオン性基含有ポリオール化合物 (A1-b) としては、カチオン性基を有する低分子量のポリオールを好適に用いることができる。具体的には、低分子量の第 3 級アミノ基含有ポリオールとしては、例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-イソプロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン等の N-アルキルジエタノールアミン；N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-プロピルジプロパノールアミン、N-イソプロピルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン等の N-アルキルジプロパノールアミン；N-メチルジブタノールアミン、N-エチルジブタノールアミン、N-プロピルジブタノールアミン、N-イソプロピルジブタノールアミン、N-ブチルジブタノールアミン等の N-アルキルジブタノールアミンなどの N-アルキルジアルコールアミン（N-アルキルジアルカノールアミン、または N, N-ジヒドロキシアルキル-アルキルアミン）などが挙げられる。また、N-トリエタノールアミン等の N-トリアルコールアミンなども用いることができる。もちろん、ポリマータイ

プの(高分子量の)第3級アミノ基含有ポリオールであってもよい。

【0081】

また、イソシアネート反応性化合物(A1-b)としてのノニオン性基含有ポリオール化合物(A1-b)としては、例えば、前記ポリオール(A1-a)の項で例示のポリオールに、ポリオキシアルキレン鎖(ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、オキシエチレン-オキシプロピレンコポリマー鎖など)等のノニオン性の親水性基が導入されたものに相当するポリオキシアルキレン鎖含有ポリオールなどが挙げられる。

【0082】

(ポリイソシアネート化合物(A1-c))

ポリイソシアネート化合物(A1-c)(以下、「ポリイソシアネート(A1-c)」と称する場合がある)は、分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限されない。ポリイソシアネート(A1-c)には、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートなどが含まれる。ポリイソシアネート(A1-c)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0083】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 3-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0084】

脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0085】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0086】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1,

4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0087】

ポリイソシアネート(A1-c)としては、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1,3-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼンを好適に用いることができる。なお、ポリイソシアネート(A1-c)として、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートや芳香脂肪族ポリイソシアネートを用いると、変色の少ない樹脂を得ることができる。

#### 【0088】

なお、本発明では、ポリイソシアネート(A1-c)としては、前記例示の脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートによる二量体や三量体、反応生成物又は重合物(例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二量体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネートなど)なども用いることができる。

#### 【0089】

また、本発明では、ポリイソシアネート(A1-c)とともに、ジイソチオシアネート系化合物(例えば、フェニルジイソチオシアネートなど)を併用することができる。

#### 【0090】

(イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物(A1-d))

イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物(A1-d)(以下、「イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A1-d)」と称する場合がある)としては、分子内に少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有しており、かつ分子内に少なくとも1つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A1-d)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0091】

イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対して反応性を有している基であれば特に制限されず、例えば、第1級アミノ基(無置換アミノ基)、第2級アミノ基(モノ置換アミノ基)、メルカプト基、イソシアネート基、ヒドロキシル基などが挙げられ、第1級アミノ基、第2級アミノ基、メルカプト基が好適である。なお、イソシアネート反応性基は、1種のみであってもよく、2種以上組み合わせられていてもよい。

#### 【0092】

本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A1-d)としては、第1級又は第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物(A1-d1)、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物(A1-d2)を好適に用いることができる。

#### 【0093】

なお、第1級又は第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物(A1-d1)(以下、「アミノ基含有アルコキシシラン(A1-d1)」と称する場合がある)としては、分子内に少なくとも1つの第1級又は第2級アミノ基を有しており、かつ分子内に少なくとも1つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。従って、アミノ基含有アルコキシシラン(A1-d1)は、アミノ基として第3級アミノ基(ジ置換アミノ基)を1つ以上含有していてもよい。また、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物(A1-d2)(以下、「メルカプト基含有アルコキシシラン(A1-d2)」と称する場合がある)としては、

分子内に少なくとも1つのメルカプト基を有しており、かつ分子内に少なくとも1つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。

#### 【0094】

イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) において、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、s-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基（炭素数が1～4のアルコキシ基）を好適に用いることができる。さらに好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（なかでもメトキシ基、エトキシ基）が挙げられる。もちろん、炭素数が5以上のアルコキシ基であってもよい。

#### 【0095】

このようなアルコキシ基は、通常、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) のケイ素原子に結合しており、その数は、通常、1～3個（好ましくは2又は3個）である。なお、アルコキシ基は単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。すなわち、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) のケイ素原子には、同一のアルコキシ基が結合されていてもよく、異なるアルコキシ基が2種以上組み合わせられて結合されていてもよい。

#### 【0096】

また、イソシアネート反応性基がアミノ基である場合、第2級アミノ基や第3級アミノ基は、炭化水素基（例えば、フェニル基などのアリール基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基など）や複素環式基（複素環含有基；例えば、イミド骨格を有する複素環式基など）等の置換基を有することにより、第2級アミノ基や第3級アミノ基を形成していてもよい。なお、該炭化水素基や複素環式基などの置換基は、さらに他の置換基（例えば、各種炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシル基、シアノ基、オキソ基、アミド結合含有基、アミノ基、複素環式基や、これらの基が組み合わせられた基を含んでいる基など）を有していてもよい。

#### 【0097】

さらに、イソシアネート反応性基（第1級アミノ基、第2級アミノ基や、メルカプト基など）は、ケイ素原子に直接結合していてもよいが、2価の基を介して結合していることが好ましい。このような2価の基としては、各種の2価の有機基を用いることができる。2価の有機基としては、例えば、アルキレン基、アリレン基、アルキレン-アリレン基、アルキレン-アリレン-アルキレン基等の炭化水素基のみにより構成される2価の炭化水素基；アルキレン-オキシ-アルキレン基、アルキレン-カルボニル-オキシ-アルキレン基、アルキレン-オキシ-カルボニル-アルキレン基、アルキレン-ポリ（オキシアルキレン）基、アルキレン-イミノ基、アルキレン-イミノ-アルキレン基等の炭化水素基と他の基（オキシ基、カルボニル-オキシ基、カルボニル基、イミノ基、アミド結合含有基など）との種々の組み合わせにより構成される各種の2価の基などが挙げられる。2価の有機基としては、炭素数が1～20程度の2価の有機基（2価の炭化水素基など）を好適に用いることができる。

#### 【0098】

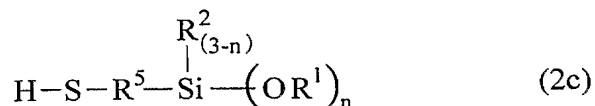
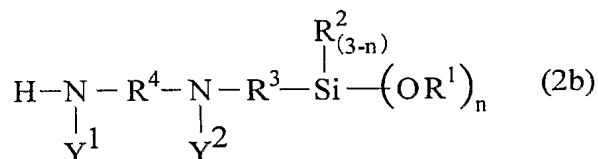
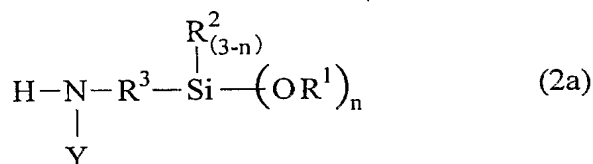
従って、例えば、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) がアミノ基含有アルコキシシラン (A1-d1) である場合、アミノアルキル基の形態としてアミノ基を含有していてもよい。このようなアミノアルキル基としては、例えば、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、1-アミノプロピル基、2-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基等のアミノ-アルキル基（特に、アミノ-C<sub>1-3</sub>アルキル基）や、これに対応する第2級アミノ基（置換基として炭化水素基を1つ有しているアミノ-アルキル基等）又は第3級アミノ基（置換基として炭化水素基を2つ有しているアミノ-アルキル基等）などが挙げられる。なお、第2級アミノ基や第3級アミノ基における窒素原子に置換している炭化水素基などの置換基が、さらにアミノ基を有していてもよい。すな

わち、例えば、N-アミノアルキル-アミノアルキル基、N-[N-(アミノアルキル)アミノアルキル]アミノアルキル基などの形態であってもよい。なお、第1級アミノ基とともに、第2級アミノ基を有していてもよい。第1級アミノ基や第2級アミノ基の数は、特に制限されないが、通常、1又は2個である。

# 【0099】

より具体的には、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) としては、例えば、アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d1) である場合、下記式 (2a) 又は (2b) で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物を好適に用いることができ、メルカプト基含有アルコキシシラン (A1-d2) である場合、下記式 (2c) で表されるメルカプト基含有アルコキシシラン化合物を好適に用いることができる。

## 【化1】



[式 (2a) ~ (2c) において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。 $\text{R}^3$ は2価の有機基を示す。 $\text{R}^4$ は2価の有機基である。 $\text{R}^5$ は2価の有機基である。 $\text{Y}$ は水素原子又は「 $-\text{Si}(\text{OR}^{1a})_h(\text{R}^{2a})_{3-h}$ 基を有していてもよい有機基 ( $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、 $h$ は1~3の整数である)」を示す。 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ は、同一又は異なって、水素原子又は「 $-\text{Si}(\text{OR}^{1b})_i(\text{R}^{2b})_{3-i}$ 基を有していてもよい有機基 ( $\text{R}^{1b}$ 、 $\text{R}^{2b}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、 $i$ は1~3の整数である)」を示す。 $n$ は1~3の整数を示す。]

# 【0100】

前記式 (2a) ~ (2c) において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ、水素原子又は炭化水素基である。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{R}^1$ の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基や、芳香族炭化水素-脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素-脂肪族炭化水素基などが挙げられる。 $\text{R}^1$ の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の炭素数1~20程度のアシル基 ( $\text{C}_{1-20}$ アシル基) を好適に用いることができる。また、 $\text{R}^1$ の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基などの環を構成する炭素数が5~10程度のシクロアシル基や、多環式炭化水素環 (例えば、ノルボルナンにおける炭化水素環等の橋かけ環など) を有する基などが挙げられる。さらにまた、 $\text{R}^1$ の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基やナフチ

ル基等のアリール基などが挙げられる。なお、芳香族炭化水素基における芳香族性環としては、ベンゼン環や縮合炭素環（例えば、ナフタレン環等の2～10個の4～7員炭素環が縮合した縮合炭素環など）などを用いることができる。また、芳香族炭化水素-脂肪族炭化水素基としては、例えば、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のフェニル-C<sub>1-6</sub>アルキル基など）などが挙げられる。さらにまた、脂環式炭化水素-脂肪族炭化水素基には、例えば、シクロヘキシル-メチル基、シクロヘキシル-エチル基等のシクロアルキル-C<sub>1-6</sub>アルキル基などが含まれる。R<sup>1</sup>としては、水素原子又は炭素数1～6個のアルキル基を好適に用いることができる。

#### 【0101】

また、R<sup>2</sup>の炭化水素基としては、前記R<sup>1</sup>の炭化水素基と同様の炭化水素基（例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基や、芳香族炭化水素-脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素-脂肪族炭化水素基など）を用いることができる。R<sup>2</sup>としては、水素原子、脂肪族炭化水素基（例えば、炭素数1～10個のアルキル基）、アリール基又はアラルキル基を好適に用いることができる。

#### 【0102】

また、R<sup>3</sup>の2価の有機基としては、2価の炭化水素基を好適に用いることができる。2価の炭化水素基としては、例えば、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基の他、これらの2価の炭化水素基が組み合わされた基（例えば、2価の脂肪族炭化水素-2価の芳香族炭化水素基、2価の脂肪族炭化水素-2価の芳香族炭化水素-2価の脂肪族炭化水素基など）などが含まれる。前記2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基などのアルキレン基が挙げられ、また、2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基が挙げられ、さらにまた、2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などのアリレン基が挙げられる。R<sup>3</sup>の2価の炭化水素基としては、アルキレン基（例えば、炭素数1～10のアルキレン基など）又はアリレン基を好適に用いることができる。なお、R<sup>3</sup>のアルキレン基やアリレン基等の2価の炭化水素基は側鎖を有していてもよい。

#### 【0103】

R<sup>4</sup>は2価の有機基である。R<sup>4</sup>の2価の有機基としては、前記R<sup>3</sup>の2価の有機基と同様に、2価の炭化水素基を好適に用いることができる。R<sup>4</sup>に係る2価の炭化水素基としては、R<sup>3</sup>に係る2価の炭化水素基と同様の2価の炭化水素基（例えば、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基の他、これらの2価の炭化水素基が組み合わされた基など）を用いることができる。なお、R<sup>4</sup>のアルキレン基やアリレン基等の2価の炭化水素基は側鎖を有していてもよい。R<sup>4</sup>の2価の炭化水素基としては、アルキレン基（例えば、炭素数1～10のアルキレン基など）又はアリレン基を好適に用いることができる。

#### 【0104】

R<sup>5</sup>は2価の有機基である。R<sup>5</sup>の2価の有機基としては、前記R<sup>3</sup>やR<sup>4</sup>の2価の有機基と同様に、2価の炭化水素基を好適に用いることができる。R<sup>5</sup>に係る2価の炭化水素基としては、R<sup>3</sup>やR<sup>4</sup>に係る2価の炭化水素基と同様の2価の炭化水素基（例えば、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基の他、これらの2価の炭化水素基が組み合わされた基など）を用いることができる。なお、R<sup>5</sup>のアルキレン基やアリレン基等の2価の炭化水素基は側鎖を有していてもよい。R<sup>5</sup>の2価の炭化水素基としては、アルキレン基（例えば、炭素数1～10のアルキレン基など）又はアリレン基を好適に用いることができる。

#### 【0105】

Yは水素原子又は「-Si(OR<sup>1a</sup>)<sub>h</sub>(R<sup>2a</sup>)<sub>3-h</sub>基を有していてもよい有機基(R<sup>1a</sup>、R<sup>2a</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、hは1～3の整数である)」である。R<sup>1a</sup>の炭化水素基は、前記R<sup>1</sup>の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いるこ

とができる。また、 $R^{2a}$ の炭化水素基は、前記 $R^2$ の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いることができる。

【0106】

また、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、水素原子又は「 $-Si(OR^{1b})_i(R^{2b})_{3-i}$ 基を有していてもよい有機基( $R^{1b}$ 、 $R^{2b}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、 $i$ は1～3の整数である)」である。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、同一であっても異なってもよい。 $R^{1b}$ の炭化水素基としては、 $R^{1a}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いることができる。 $R^{2b}$ の炭化水素基としては、 $R^{2a}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いることができる。なお、 $Y^1$ 、 $Y^2$ としては、前記 $Y$ と同様の基を用いることができる。

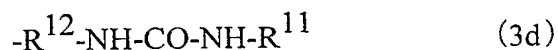
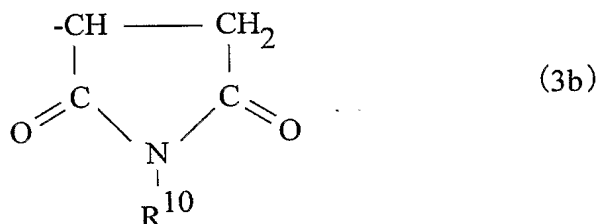
【0107】

なお、 $n$ は1～3の正数であれば特に制限されないが、好ましくは2又は3である。また、 $h$ 、 $i$ も、 $n$ と同様に、1～3の正数であれば特に制限されず、好ましくは2又は3である。

【0108】

前記式(2a)における $Y$ としては、水素原子、または下記式(3a)～(3e)で表される基を好適に用いることができる。

【化2】



[式(3a)～(3e)において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基、カルボキシ炭化水素基又は置換オキシカルボニル基を示す。 $Z$ は水素原子又は「 $-Si(OR^{1c})_j(R^{2c})_{3-j}$ 基を有していてもよい有機基( $R^{1c}$ 、 $R^{2c}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、 $j$ は1～3の整数である)」を示す。 $R^{10}$ は水素原子又は有機基である。 $R^{11}$ は有機基である。 $R^{12}$ は2価の有機基を示す。 $R^{13}$ は2価の有機基を示す。 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、水素原子又は「 $-Si(OR^{1d})_k(R^{2d})_{3-k}$ 基を有していてもよい有機基( $R^{1d}$ 、 $R^{2d}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、 $k$ は1～3の整数である)」を示し、 $Y^3$ 、 $Y^4$ のうち少なくともいずれか一方は水素原子ではない。]

【0109】

前記式(3a)において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、水素原子、炭化水素基、カルボキシ炭化水素基又は置換オキシカルボニル基であり、これらの基は同一であってもよく異なってもよい。炭化水素基としては、前記例示の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基の他、アラルキル基などが挙げられる。カルボキシ炭化水素基としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシイソプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシイソブチル基、カルボキシペンチル基、カルボキシヘキシル基、カルボキシヘプチル基、カルボキシオクチル基等のカルボキシ

アルキル基が好適である。また、置換オキシカルボニル基には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基が挙げられる。該アルコキシカルボニル基におけるアルコキシ部位は、炭素数 1 ~ 20 個のアルコキシ基が好適である。なお、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、それぞれ、Z の種類に応じて適宜選択できる。

#### 【0110】

Z は水素原子又は「 $-Si(OR^{1c})_j(R^{2c})_{3-j}$ 」基を有していてもよい有機基 ( $R^{1c}$ 、 $R^{2c}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、j は 1 ~ 3 の整数である) である。Z の有機基としては、特に制限されないが、例えば、アシル基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、カルバモイル基 (N-置換カルバモイル基、無置換カルバモイル基など)、シアノ基の他、炭化水素基 (アルキル基、シクロアルキル基、アリール基など)、アシルオキシ基、複素環基などが挙げられる。これらの有機基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、アミノ基 (置換アミノ基、無置換アミノ基など)、ヒドロキシ基、ニトロ基などが挙げられる。Z の有機基としてのアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基などの脂肪族アシル基；アセトアセチル基；シクロペンタンカルボニル基、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基；ベンゾイル基、ナフトイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。また、置換オキシカルボニル基としては、カルボキシ基中の水素原子が、分子量 500 以下の有機基により置換された置換オキシカルボニル基 (例えば、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラキルオキシカルボニル基等) が挙げられる。前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル基などが挙げられる。また、アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基などが挙げられ、シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニル基が挙げられ、アラキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが挙げられる。

#### 【0111】

また、Z において、 $R^{1c}$ の炭化水素基としては、 $R^{1a}$ や $R^{1b}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いることができる。 $R^{2c}$ の炭化水素基としては、 $R^{2a}$ や $R^{2b}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いることができる。また、「 $-Si(OR^{1c})_j(R^{2c})_{3-j}$ 」基を有していてもよい有機基としては、前記例示等の有機基に、「 $-Si(OR^{1c})_j(R^{2c})_{3-j}$ 」基が結合している基が挙げられ、例えば、「 $-カルボニル-2$  価の炭化水素- $-Si(OR^{1c})_j(R^{2c})_{3-j}$ 」基や、「 $-カルボニル-オキシ-2$  価の炭化水素- $-Si(OR^{1c})_j(R^{2c})_{3-j}$ 」基などが挙げられる。なお、これらの基における 2 価の炭化水素基としては、 $R^3$ 、 $R^4$ や $R^5$ の 2 価の炭化水素基と同様の 2 価の炭化水素基 (例えば、2 価の脂肪族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基、2 価の芳香族炭化水素基の他、これらの 2 価の炭化水素基が組み合わされた基など) を用いることができ、アルキレン基 (例えば、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基など) 又はアリレン基を好適に用いることができる。なお、アルキレン基やアリレン基等の 2 価の炭化水素基は側鎖を有していてもよい。

#### 【0112】

Z がアシル基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、カルバモイル基や「 $-Si(OR^{1c})_j(R^{2c})_{3-j}$ 」基を有する有機基などの場合、 $R^6$ 、 $R^7$ は一方が水素原子で、他方が置換オキシカルボニル基の組み合わせで、且つ $R^8$ 、 $R^9$ は一方が水素原子で、他方がカルボキシメチル基又はメチル基の組み合わせであってもよい。また、Z がシアノ基の

場合、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、すべて水素原子であってもよい。

【0113】

前記式(3b)において、 $R^{10}$ は水素原子又は有機基である。 $R^{10}$ の有機基としては、分子量500以下の有機基を好適に用いることができる。

【0114】

前記式(3c)や(3d)において、 $R^{11}$ は有機基である。 $R^{11}$ の有機基としては、分子量3,000以下の有機基を好適に用いることができる。

【0115】

なお、前記式(3b)、(3c)や(3d)における $R^{10}$ や $R^{11}$ の有機基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族炭化水素-脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素-脂肪族炭化水素基などの各種炭化水素基や、これらの炭化水素基が酸素原子、硫黄原子や窒素原子を介して( $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ など)結合している有機基のうち、分子量が、それぞれ500以下、3,000以下のものを好適に用いることができる。また、これらの有機基は、オキソ基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。

【0116】

前記式(3d)において、 $R^{12}$ は2価の有機基である。また、前記式(3e)において、 $R^{13}$ は2価の有機基である。 $R^{12}$ や $R^{13}$ の2価の有機基としては、例えば、分子量500以下の2価の有機基を用いることができる。この分子量500以下の2価の有機基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。 $R^{12}$ や $R^{13}$ としては、例えば、2価の炭化水素基を好適に用いることができる。 $R^{12}$ や $R^{13}$ の2価の炭化水素基としては、 $R^3$ 、 $R^4$ や $R^5$ の2価の炭化水素基と同様の2価の炭化水素基(例えば、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基の他、これらの2価の炭化水素基が組み合わされた基など)を用いることができる。なお、 $R^{12}$ や $R^{13}$ のアルキレン基やアリレン基等の2価の炭化水素基は側鎖を有していてもよい。 $R^{12}$ や $R^{13}$ の2価の炭化水素基としては、アルキレン基(例えば、炭素数1~10のアルキレン基など)又はアリレン基を好適に用いることができる。

【0117】

$Y^3$ 、 $Y^4$ は、水素原子又は「 $-Si(OR^{1d})_k(R^{2d})_{3-k}$ 基を有していてもよい有機基( $R^{1d}$ 、 $R^{2d}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基であり、 $k$ は1~3の整数である)」であり、且つ $Y^3$ 、 $Y^4$ のうち少なくともいずれか一方は水素原子ではない。また、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一であってもよく、異なってもよい。 $R^{1d}$ の炭化水素基としては、 $R^{1a}$ 、 $R^{1b}$ や $R^{1c}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いることができる。また、 $R^{2d}$ の炭化水素基としては、 $R^{2a}$ 、 $R^{2b}$ や $R^{2c}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基を用いることができる。

【0118】

$Y^3$ や $Y^4$ における「 $-Si(OR^{1d})_k(R^{2d})_{3-k}$ 基を有していてもよい有機基」としては、前記式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)で表される基などが挙げられる。なお、 $Y^3$ および $Y^4$ としては、一方が前記式(3a)で表される基である場合、他方は前記式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)で表される基であることが好ましい。また、 $Y^3$ および $Y^4$ としては、一方が前記式(3b)で表される基である場合、他方は前記式(3a)、(3c)、(3d)で表される基であることが好ましい。さらにまた、 $Y^3$ および $Y^4$ としては、一方が前記式(3c)で表される基である場合、他方は水素原子であることが好ましい。

【0119】

なお、前記式(2b)における $Y^1$ や $Y^2$ としては、前記式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)で表される基を好適に用いることができる。

【0120】

本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A1-d)としては、例えば、アミノ基含有アルコキシシラン(A1-d1)である場合、特に、下記式(4a)で表され

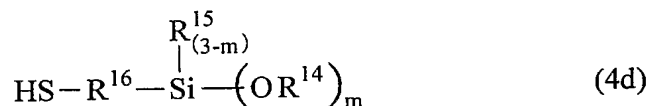
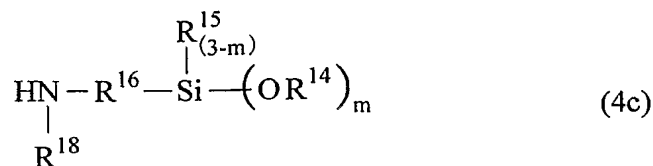
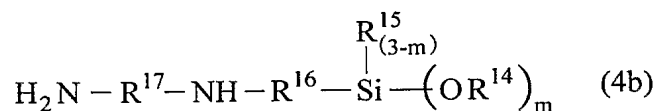
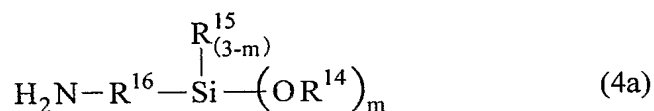
るイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシラン化合物、下記式(4b)で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有しているアミノ基含有アルコキシシラン化合物、下記式(4c)で表されるイソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシラン化合物を好適に用いることができ、メルカプト基含有アルコキシシラン(A1-d2)である場合、下記式(4d)で表されるイソシアネート反応性基としてメルカプト基のみを有しているメルカプト基含有アルコキシシラン化合物を好適に用いることができる。

【0121】

なお、式(4a)で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物は、前記式(2a)で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物におけるYが水素原子であり、 $R^1$ 、 $R^2$ が同一又は異なってアルキル基であり、且つ $R^3$ がアルキレン基である場合のアミノ基含有アルコキシシラン化合物に対応している。式(4b)で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物は、前記式(2b)で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物における $Y^1$ 、 $Y^2$ がともに水素原子であり、 $R^1$ 、 $R^2$ が同一又は異なってアルキル基であり、且つ $R^3$ 、 $R^4$ が同一又は異なってアルキレン基である場合のアミノ基含有アルコキシシラン化合物に対応している。式(4c)で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物は、前記式(2a)で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物におけるYがアリール基、アルキル基又はシクロアルキル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ が同一又は異なってアルキル基であり、且つ $R^3$ がアルキレン基である場合のアミノ基含有アルコキシシラン化合物に対応している。式(4d)で表されるメルカプト基含有アルコキシシラン化合物は、前記式(2c)で表されるメルカプト基含有アルコキシシラン化合物における $R^1$ 、 $R^2$ が同一又は異なってアルキル基であり、且つ $R^5$ がアルキレン基である場合のメルカプト基含有アルコキシシラン化合物に対応している。

【0122】

【化3】



[式(4a)～(4d)において、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、同一又は異なって、アルキル基を示し、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ はそれぞれアルキレン基を示し、 $R^{18}$ はアリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。また、mは1～3の整数である。なお、式(2b)における $R^{16}$ 及び

R<sup>17</sup>のアルキレン基は、同一であってもよく、異なってもよい。]

#### 【0123】

前記式(2a)～(2d)において、R<sup>14</sup>のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4程度のアルキル基(C<sub>1-4</sub>アルキル基)が好適である。また、R<sup>15</sup>のアルキル基としては、R<sup>14</sup>のアルキル基と同様のアルキル基を用いることができるが、メチル基やエチル基が好ましい。R<sup>16</sup>のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等の炭素数1～3程度のアルキレン基が好適である。また、R<sup>17</sup>のアルキレン基としては、前記R<sup>16</sup>のアルキレン基と同様に、炭素数1～3程度のアルキレン基を用いることができる。また、R<sup>18</sup>において、アリール基としてはフェニル基を好適に用いることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4程度のアルキル基を好適に用いることができ、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基を好適に用いることができる。なお、*m*は1～3の整数である。

#### 【0124】

さらに具体的には、前記式(4a)で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリブトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシラン； $\beta$ -アミノエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジプロポキシシラン等の(アミノアルキル)アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するアミノアルキルジアルキル(モノ)アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0125】

前記式(4b)で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N- $\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のN-(アミノアルキル)アミノアルキルトリアルコキシシラン；N- $\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のN-(アミノアルキル)アミノアルキルアルキルジアルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0126】

また、前記式(4c)で表されるイソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N-フェニル- $\beta$ -アミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\beta$ -アミノエチルトリエトキシシラン等のN-フェニル- $\beta$ -アミノエチルトリアルコキシシラン；N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリブトキシシラン等のN-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリアルコキシシランや、これらに対応するN-フェニルアミノアルキル(モノ又はジ)アルキル(ジ又はモノ)アルコキシシランの他、さらに、上記の置換基がフェニル基である第2級アミノ基を有するアミノ基含有アルコキシシランに対応するN-アルキルアミノアルキルトリアルコキシシラン(例えば、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-*n*-プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-*n*-ブチル-アミノメチルトリメトキシシラン、N-*n*-ブチル-2-アミノエチルトリメトキシシラン、N-*n*-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-*n*-ブチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-*n*-ブチル-3-アミ

ノプロピルトリプロポキシシランなど) や、N-アルキルアミノアルキル (モノ又はジ) アルキル (ジ又はモノ) アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0127】

本発明では、アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d1) としては、商品名「KBM6063」、同「X-12-896」、同「KBM576」、同「X-12-565」、同「X-12-580」、同「X-12-5263」、同「X-12-666」、同「KBM6123」、同「X-12-575」、同「X-12-577」、同「X-12-563B」、同「X-12-730」、同「X-12-562」、同「X-12-5202」、同「X-12-5204」、同「KBE9703」(以上、信越化学工業社製) なども用いることができる。従って、アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d1) としては、N-(5-アミノペンチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  [N- $\beta$  (アミノエチル) アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、1, 2-ビス( $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルアミノ) エタン、ビス( $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピル) アミン、N- $\beta$  (アミノエチル)- $\beta$  (4-アミノメチルフェニル) エチルトリメトキシシラン及びこれらに対応する炭化水素基 (アルキル基やアルキレン基など) の炭素数が異なるアルコキシシラン系化合物などや、第1級又は第2級アミノ基とともに他の基 (スチレン性不飽和基、オレフィン性不飽和基、カルボキシル基など) を有するアルコキシシラン系化合物、第1級又は第2級アミノ基を有するとともに塩の形態 (塩酸塩など) を有しているアルコキシシラン系化合物、第1級又は第2級アミノ基を有するとともにアルコキシシリル基を複数有しているアルコキシシラン系化合物も用いることができる。

#### 【0128】

なお、前記式 (4d) で表されるイソシアネート反応性基としてメルカプト基含有アルコキシシランとしては、例えば、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン;  $\beta$ -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン等の (メルカプトアルキル) アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するメルカプトアルキルジアルキル (モノ) アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0129】

本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) としては、反応のし易さ、広く市販され入手のし易さなどの点から、アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d1) を好適に用いることができる。アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d1) において、イソシアネート反応性基として少なくとも第1級アミノ基を有するアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N- $\beta$  (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランを好適に用いることができる。また、イソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有するアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-n-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランを好適に用いることができる。

#### 【0130】

さらにまた、アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d1) としては、前記に例示のような少なくとも第1級アミノ基 (特に、第1級アミノ基および第2級アミノ基) をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物 (以下、「第1級アミノ基含有アルコキシシラン」と称する場合がある) と、不飽和カルボン酸エステル (A1-d3) とが反応

して得られた少なくとも第2級アミノ基をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物（以下、「エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）」と称する場合がある）であってもよい。このようなエステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）としては、少なくとも第1級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）との反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物が好適であり、特に、第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）との反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物を好適に用いることができる。

#### 【0131】

なお、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）としては、例えば、前記式（2a）で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物において、Yが前記式（3a）で表され、且つ前記式（3a）における $R^6$ 、 $R^8$ が、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基で、 $R^7$ が水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基又はシクロアルキルオキシカルボニル基で、 $R^9$ が水素原子で、Zがアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基又はシクロアルキルオキシカルボニル基である場合のアミノ基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。

#### 【0132】

エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）において、不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）としては、不飽和カルボン酸のカルボン酸基（カルボキシル基）のうち少なくとも1つ（好ましくはすべて）がエステルの形態となっている化合物であれば、特に制限されない。不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）としては、不飽和1価カルボン酸エステルであってもよく、不飽和多価カルボン酸エステル（例えば、不飽和2価カルボン酸エステルなど）であってもよい。不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）は単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

#### 【0133】

不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）としては、炭素-炭素二重結合を形成している炭素原子に直接カルボキシル基又はそのエステル結合含有基（例えば、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基など）が結合している化合物が好適である。このような化合物としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、2-ブテン酸エステル、3-メチル-2-ブテン酸エステル、2-ペンテン酸エステル、2-オクテン酸エステル等の他、桂皮酸エステル等の不飽和1価カルボン酸エステル；マレイン酸エステル（モノ又はジエステル）、フマル酸エステル（モノ又はジエステル）、イタコン酸エステル（モノ又はジエステル）等の不飽和2価カルボン酸のエステルなどが挙げられる。

#### 【0134】

不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）において、エステル部位としては、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、s-ブチルエステル、t-ブチルエステル、ペンチルエステル、イソペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、イソデシルエステル、ウンデシルエステル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、テトラデシルエステル、ヘキサデシルエステル、オクタデシルエステル等の脂肪族炭化水素によるエステル（アルキルエステルなど）；シクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、ボルニルエステル、ジシクロペンタジエニルエステル、ジシクロペンタニルエステル、ジシクロペンテニルエステル、トリシクロデカニルエステル等の脂環式炭化水素によるエステル（シクロアルキルエステルなど）；フェニルエステル、ベンジルエステル等の芳香族炭化水素によるエステル（アリールエステルなど）などが挙げられる。なお、エステル部位を複数有する場合、それぞれのエステル部位は、同一であってもよく異なってもよい。

#### 【0135】

不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）としては、前記例示の不飽和カルボン酸エステル

の中でもアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル（以下、これらを「（メタ）アクリル酸エステル」と総称する場合がある）、マレイン酸ジエステルを好適に用いることができる。より具体的には、（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。またマレイン酸ジエステルには、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジ（2-エチルヘキシル）、マレイン酸ジドデシル、マレイン酸ジオクタデシル等のマレイン酸ジアルキルエステルなどが含まれる。

#### 【0136】

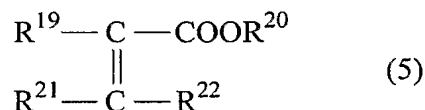
より具体的には、第1級アミノ基含有アルコキシシランと、不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）とが反応して得られた少なくとも第2級アミノ基をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物[エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）]としては、不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）の炭素-炭素二重結合におけるβ位の炭素原子が、第1級アミノ基含有アルコキシシランにおけるアミノ基の窒素原子に少なくとも結合した化合物等が挙げられる。すなわち、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）は、第1級アミノ基含有アルコキシシランにおけるアミノ基の窒素原子が、不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）の不飽和結合（炭素-炭素二重結合）に対してマイケル付加反応を行うことにより得られる化合物である。該反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。また、反応に際しては加熱や加圧を行ってもよい。

#### 【0137】

具体的には、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）としては、例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランが前記式（4a）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有するアルコキシシラン化合物であり、不飽和カルボン酸エステル（A1-d3）が下記式（5）で表される不飽和カルボン酸エステルである場合、下記式（6）で表すことができる。

#### 【0138】

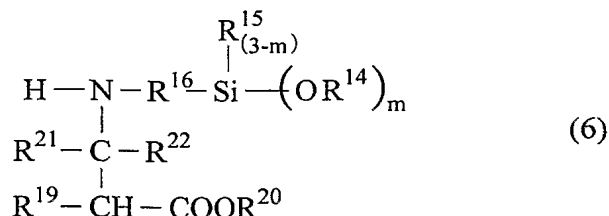
##### 【化4】



[式（5）において、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。 $\text{R}^{20}$ はアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基を示す。 $\text{R}^{22}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基を示す。]

#### 【0139】

##### 【化5】



[式（6）において、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{22}$ および $m$ は前記に同じ。]

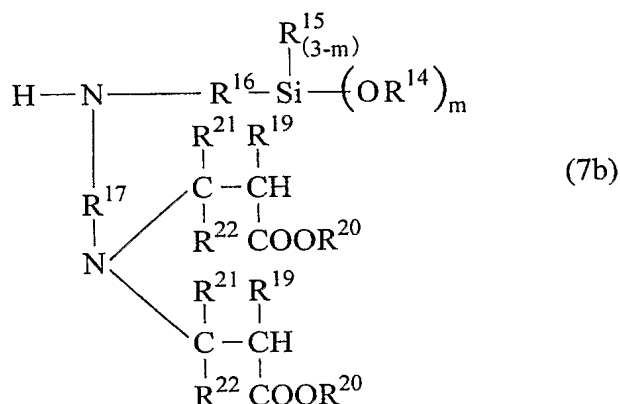
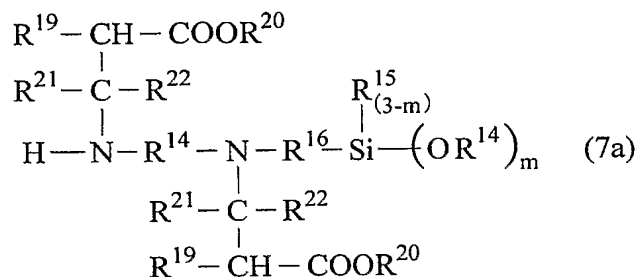
#### 【0140】

また、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A1-d4）としては、例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランが前記式（2b）で表されるイソシアネート反応性基と

して第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物であり、不飽和カルボン酸エステル (A1-d3) が前記式 (5) で表される不飽和カルボン酸エステルである場合、下記式 (7a) 又は下記式 (7b) で表すことができる。

【0141】

【化6】



[式 (7a) 及び (7b) において、 $R^{14} \sim R^{17}$ 、 $R^{19} \sim R^{22}$  および  $m$  は前記に同じ。]

【0142】

前記式 (5)、(6)、(7a) および (7b) において、 $R^{14} \sim R^{17}$  および  $u$  は前記と同様である。具体的には、 $R^{14}$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数 1～4 程度のアルキル基が好適である。また、 $R^{15}$  のアルキル基としては、 $R^{14}$  のアルキル基と同様のアルキル基を用いることができるが、メチル基やエチル基が好ましい。 $R^{16}$  のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等の炭素数 1～3 程度のアルキレン基が好適である。また、 $R^{17}$  のアルキレン基としては、前記  $R^{16}$  のアルキレン基と同様に、炭素数 1～3 程度のアルキレン基を用いることができる。なお、 $u$  は 1～3 の整数である。

【0143】

また、 $R^{19}$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1～2 程度のアルキル基などが挙げられる。 $R^{20}$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数 1～20 程度のアルキル基が挙げられる。また、 $R^{20}$  のアリール基としては、フェニル基が挙げられ、 $R^{20}$  のシクロアルキル基としてはシクロヘキシル基などが挙げられる。 $R^{21}$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1～6 程度のアルキル基が挙げられる。さらにまた、 $R^{22}$  のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1～2 程度のアルキル基などが挙げられる。 $R^{22}$  のアリール基としては、フェニル基が挙げられる。また、 $R^{22}$  のアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基において、アルキル基部位、アリール基

部位、シクロアルキル基部位としては、前記 R<sup>20</sup> で例示のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基が好適に用いられる。

#### 【0144】

本発明では、アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d) としては、少なくとも第2級アミノ基を含有しているアルコキシシラン化合物 [なかでも、前記式 (6)、前記式 (7a) や前記式 (7b) で表されるようなエステル変成アルコキシシラン (A1-d4)] が好適である。

#### 【0145】

なお、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) としては、式 (4a) ~ (4d) で表されるイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (アミノ基又はメルカプト基含有アルコキシシラン) や、エステル変成アルコキシシラン (A1-d4) [なかでも、前記式 (6)、前記式 (7a) や前記式 (7b) で表されるようなエステル変成アルコキシシラン (A1-d4)] を好適に用いることができる。

#### 【0146】

(親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1))

親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) は、前述のように、イソシアネート反応性化合物 (A1-a)、イソシアネート反応性化合物 (A1-b)、ポリイソシアネート (A1-c)、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) の反応生成物であり、分子内にイソシアネート反応性化合物 (A1-b) に由来する親水性基 (特に、アニオン性基) と、分子内に (特に主鎖の末端に) イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) に由来するアルコキシシリル基とを有するウレタンプレポリマーである。さらに、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) は、必要に応じて、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) に係る不飽和カルボン酸エステルに由来する側鎖 [エステル基 (エステル結合を有する基)] 等の側鎖や基などを有している。

#### 【0147】

親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) としては、例えば、イソシアネート反応性化合物 (A1-a)、イソシアネート反応性化合物 (A1-b)、およびポリイソシアネート (A1-c) の反応により得られる親水性基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) との反応により、前記親水性基含有ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基が少なくとも部分的にアルコキシシリル化されて得られる末端アルコキシシリル化親水性基含有ウレタンプレポリマーであってもよい。

#### 【0148】

より具体的には、親水性基含有ウレタンプレポリマーは、イソシアネート反応性化合物 (A1-a)、イソシアネート反応性化合物 (A1-b)、およびポリイソシアネート (A1-c) の反応生成物であり、該反応は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させてウレタンプレポリマーを調製する公知乃至慣用の方法に準じて行うことができる。該親水性基含有ウレタンプレポリマーとしては、末端がイソシアネート基となっているものが好ましい。

#### 【0149】

なお、イソシアネート反応性化合物 (A1-a)、イソシアネート反応性化合物 (A1-b)、およびポリイソシアネート (A1-c) を混合又は反応する際には、反応促進のために重合触媒を用いることができる。また、反応又は混合は溶媒中で行うことができる。

#### 【0150】

また、親水性基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) との反応は、両者を混合し、必要に応じて加熱することにより行うことができる。このような親水性基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) との反応により、前記親水性基含有ウレタンプレポリマーの末端のイソシアネート基が少なくとも部分的にアルコキシシリル化されて、末端アルコキシシリル化親水性基含有ウレタンプレポリマーを調製することができる。なお、この混合又

は反応に際しては、前述のように重合触媒を用いることができる。また、前記混合又は反応に際しては、溶媒を用いることができる。

#### 【0151】

前記重合触媒としては、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させる際に用いられる公知乃至慣用の重合触媒（硬化触媒）を用いることができる。より具体的には、重合触媒としては、有機錫化合物、金属錯体、アミン化合物などの塩基性化合物、有機リン化合物などが挙げられる。有機錫化合物には、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテートなどが含まれる。また、金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類；オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体などが挙げられる。さらに、アミン化合物等の塩基性化合物には、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類；三共エアプロダクツ社製の商品名「DABCO」シリーズや「DABCO BL」シリーズ、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン等の複数の窒素原子を含む直鎖或いは環状の第三級アミン又は第四級アンモニウム塩などが含まれる。さらにまた、有機リン化合物としては、モノメチルリン酸、ジ- $n$ -ブチルリン酸、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

#### 【0152】

このようにして、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー（A1）（特に、親水性基含有アルコキシシリル基末端ウレタン系ポリマー）が調製されうる。なお、これらの混合に際しては、各成分の混合順序は問わない。しかし、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー（A1）を効率よく得るためには、まず、イソシアネート反応性化合物（A1-a）及びイソシアネート反応性化合物（A1-b）の混合物に、ポリイソシアネート（A1-c）を加え、さらに必要に応じて重合触媒を加えて反応させて、親水性基含有ウレタンプレポリマーを調製した後に、該反応混合液にイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A1-d）を加えて反応させることにより、末端アルコキシシリル化親水性基含有ウレタンプレポリマーを調製することが好ましい。

#### 【0153】

親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー（A1）において、イソシアネート反応性化合物（A1-a）、イソシアネート反応性化合物（A1-b）、ポリイソシアネート（A1-c）、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A1-d）の各成分の割合は特に制限されない。例えば、ポリイソシアネート（A1-c）と、イソシアネート反応性化合物（A1-a）およびイソシアネート反応性化合物（A1-b）との割合としては、ポリイソシアネート（A1-c）におけるイソシアネート基／イソシアネート反応性化合物（A1-a）およびイソシアネート反応性化合物（A1-b）におけるイソシアネート反応性基（NCO／NCO反応性基）（当量比）が、1より大きく2.0以下（好ましくは1.02～1.5、さらに好ましくは1.05～1.4）となるような範囲から選択することができる。該NCO／NCO反応性基の比が大きすぎると（例えば、2.0（当量比）を越えると）、分散性が低下する。一方、該NCO／NCO反応性基の比が小さすぎると（例えば、1以下（当量比）であると）、シリル基導入が充分にできなくなり、各種物性が低下する。

#### 【0154】

あるいは、ポリイソシアネート（A1-c）は、親水性基含有ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基の含有量が、0.3～7.0質量%（好ましくは0.4～4.0質量%、さらに好ましくは0.5～3.0質量%）となるような割合で含まれていてもよい。イソシアネート基の含有量は、多すぎると（例えば、7.0質量%を越えると）、分散性が低下する。一方、イソシアネート基の含有量が、少なすぎると（例えば、0.3質量%未満

であると)、反応時間が非常に長くなり、さらに、シリル基導入が十分にできなくなり、耐水性が低下する。

#### 【0155】

イソシアネート反応性化合物 (A1-b) は、親水性基がアニオン性基である場合、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) [すなわち、アニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー] 中のアニオン性基の含有量が、 $0.4 \text{ meq/g}$  以上 (例えば、 $0.4 \sim 0.7 \text{ meq/g}$ 、好ましくは  $0.4 \sim 0.6 \text{ meq/g}$ ) となるような割合で含まれていることが好ましい。該アニオン性基の含有量が多すぎると、耐水性が低下する。一方、該アニオン性基の含有量が少なすぎると (例えば、 $0.4 \text{ meq/g}$  未満であると)、分散安定性が低下する。

#### 【0156】

イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) は、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) 中のケイ素原子の含有量が、例えば、 $0.02 \sim 10$  質量% (好ましくは  $0.03 \sim 3$  質量%、さらに好ましくは  $0.05 \sim 2$  質量%) となるような割合で含まれていることが好ましい。該ケイ素含有量が多すぎると (例えば、 $10$  質量%を超えると)、得られた組成物の安定性が低下し、一方、少なすぎると (例えば、 $0.02$  質量%未満であると)、効率的に2元、もしくは3元共重合体が形成されず、期待される効果が得られない。

#### 【0157】

なお、不飽和カルボン酸エステル (A1-d3) が用いられている場合、その使用量は、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d4) が、少なくとも第2級アミノ基を1つ残す量であることが望ましい。例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランにおける第1級アミノ基及び第2級アミノ基1モルに対して  $0.8 \sim 2$  モル程度の範囲から選択することができる。なお、不飽和カルボン酸エステル (A1-d3) は、少なくとも第2級アミノ基が残存するような条件で反応させて用いることができる。

#### 【0158】

なお、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) [特に、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1)] を調製する際の溶媒 [例えば、親水性基含有ウレタンプレポリマーの調製の際に用いられる溶媒や、親水性基含有ウレタンプレポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) との反応の際の用いられる溶媒など] としては、特に制限されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類; N-メチルピロリドン等のピロリドン類などの有機溶媒を用いることができる。このように、溶媒として、有機溶媒を用いた場合、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマーを調製した後に、公知の除去方法 (例えば、減圧蒸留方法等の蒸留方法など) により、有機溶媒を反応混合物から除去することができる。

#### 【0159】

本発明では、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) [特に、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1)] を調製する際の溶媒としては、特に、工程 (Y) で重合を行うエチレン性不飽和単量体 (B) (ビニル系モノマー成分) を好適に用いることができる。このように、溶媒としてエチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として用いて加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を調製すると、溶媒の除去を行わずに、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を調製した反応混合物をそのままの状態、工程 (X) で利用することができる。すなわち、工程 (X) では、エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を調製した反応混合物を、そのままの状態、水に分散又は溶解させることにより、エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として含んでいる、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) を、水に分散又は溶解させて、エチレン性不飽和単量体 (B) を含んでいる、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製することができる。しか

も、この工程 (X) で得られた水分散液又は水溶液中のエチレン性不飽和単量体 (B) [すなわち、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の調製の際に溶媒として用いたエチレン性不飽和単量体 (B)] は、工程 (Y) では、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合する際のモノマー成分 (ビニル系モノマー成分) として用いることができる。従って、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の調製に際して、エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として用いると、溶媒の除去を必要とせず、前記エチレン性不飽和単量体 (B) は、そのまま系に含まれた状態で、工程 (X) ~ 工程 (Y) で利用することができ、極めて効率よく、しかも人体のみならず、環境的にも極めて優れた条件下で、ビニル系-ウレタン系共重合体を製造することが可能となる。しかも、迅速に製造することができるだけでなく、コストを低減させることができる。

#### 【0160】

このように、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の調製に際して、エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒として用いる場合、エチレン性不飽和単量体 (B) は、すべてを溶媒として予め用いられていてもよく、一部のみが溶媒として用いられていてもよい。加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の調製に際して、エチレン性不飽和単量体 (B) の一部のみが溶媒として用いられている場合、残部のエチレン性不飽和単量体 (B) は、工程 (Y) で、一括的な導入方法や、滴下による導入方法などにより系内に導入させて、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合を行うことができる。

#### 【0161】

本発明では、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) としては、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A1-d) として、前記式 (4a) ~ (4d) で表されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物又はメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、またはエステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A1-d4) [なかでも、前記式 (6)、前記式 (7a) や前記式 (7b) で表されるようなエステル変成アルコキシシラン (A1-d4)] が用いられている加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマーを好適に用いることができる。

#### 【0162】

(水分散液又は水溶液の調製方法)

工程 (X) では、前述のような加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) [特に、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1)] を、水に分散又は溶解させることにより、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液を調製することができる。このような分散又は溶解の方法としては、特に制限されない。例えば、必要に応じて塩基性化合物や分散剤 (乳化剤、界面活性剤など) などを用いて、ウレタン系ポリマー (A) と水とを混合することにより、ウレタン系ポリマー (A) を水に分散又は溶解させる方法が好適である。

#### 【0163】

なお、エチレン性不飽和単量体 (B) を溶媒としてウレタン系ポリマー (A) を調製した場合、前記調製により得られた反応混合物を、水に入れ、必要に応じて塩基性化合物や分散剤 (乳化剤、界面活性剤など) の他、酸などを用いて、ウレタン系ポリマー (A) と水とを混合することにより、ウレタン系ポリマー (A) を水に分散又は溶解させることができる。

#### 【0164】

水としては、水道水、イオン交換水や純水などを用いることができる。水の使用量としては、ウレタン系ポリマー (A) 100質量部に対して65~900質量部 (好ましくは100~400質量部) 程度の範囲から選択することができる。

#### 【0165】

本発明では、ウレタン系ポリマー (A) が、親水性基としてアニオン性基を有している場合、具体的には、親水性基がアニオン性基であるアニオン性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー (A1) [特に、親水性基がアニオン性基であり且つ加水分解性シリル

基がアルコキシシリル基であるアニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) ] である場合、水への分散又は溶解に際して、塩基性化合物を用いることが好ましい。このような塩基性化合物としては、塩基性無機化合物、塩基性有機化合物のいずれであってもよい。塩基性化合物は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0166】

より具体的には、塩基性無機化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩などのアルカリ金属化合物や、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩などのアルカリ土類金属化合物の他、アンモニアを好適に用いることができる。

#### 【0167】

一方、塩基性有機化合物としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、塩基性含窒素複素環化合物などのアミン系化合物を好適に用いることができる。脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリセブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミンなどのトリアルキルアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどのジアルキルアミン；メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミンなどのモノアルキルアミン；トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリイソペンタノールアミン、トリヘキサノールアミンなどのトリアルコールアミン；ジメタノールアミン、ジエタノールアミンなどのジアルコールアミン；メタノールアミン、エタノールアミンなどのモノアルコールアミンなどの他、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどが挙げられる。芳香族アミンには、例えば、N, N-ジメチルアニリンなどが含まれる。塩基性含窒素複素環化合物としては、例えば、モルホリン、ピペリジン、ピロリジンなどの環状アミンの他、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、キノリン、N-メチルモルホリンなどが挙げられる。

#### 【0168】

塩基性化合物としては、アンモニアやアミン系化合物を好適に用いることができる。アミン系化合物の中でも、トリアルキルアミンやトリアルコールアミンなどの第三級アミン化合物が好適である。

#### 【0169】

このように、親水性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー (A) における親水性基がアニオン性基であるアニオン性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー (A1) [特に、親水性基がアニオン性基であり且つ加水分解性シリル基がアルコキシシリル基であるアニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) ] を水に分散又は溶解させる際に、塩基性化合物を用いると、親水性基としてアニオン性基を含有するアニオン性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー (A1) におけるアニオン性基が塩基性化合物により部分的に又は全体的に中和されて塩となり、アニオン性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー (A1) が水に分散又は溶解するようになる。

#### 【0170】

また、親水性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマー (A1) における親水性基がカチオン性基やノニオン性基である場合も、アニオン性基である場合と同様の機構を利用することにより、親水性基含有加水分解性シリル化ウレタン系ポリマーが水に分散又は溶解するようになる。

#### 【0171】

なお、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) [特に、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー (A1) ] の水分散液又は水溶液において、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) は、水との反応（加水分解反

応)により加水分解性珪素原子含有基(加水分解性シリル基など)が加水分解されて、該加水分解性珪素原子含有基が、部分的に又は全体的にシラノール基及び/又はシロキサン結合となってもよい。すなわち、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)における加水分解性珪素原子含有基(特に、アルコキシシリル基)のうち少なくとも1つの加水分解性珪素原子含有基(アルコキシシリル基など)が水との加水分解反応の影響を受けていてもよい。なお、シラノール基とは、少なくとも1つのヒドロキシシリル基を有するケイ素原子からなる基のことを意味しており、アルコキシ基などの置換基を有していてもよい。

#### 【0172】

このように、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液は、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)と、水と、必要に応じて用いられる塩基性化合物などとの混合による水分散物又は水溶解物であってもよく、または、該混合により、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)と、水および塩基性化合物とが反応した反応生成物を含む反応混合物であってもよい。なお、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)がアニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー(A1)である場合、アニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー(A1)と、水および塩基性化合物とが反応した反応生成物としては、前述のように、アニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー(A1)におけるアニオン性基が塩基性化合物により中和されてアニオン性基の塩となっており、且つ末端のアルコキシシリル基が部分的に又は全体的に水により加水分解されてシラノール基及び/又はシロキサン結合となっている水性シラノール化ウレタンプレポリマーが挙げられる。

#### 【0173】

なお、塩基性化合物を用いる場合、塩基性化合物の使用量としては、例えば、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)としてアニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー(A1)が用いられている場合、アニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー(A1)中のアニオン性基に対して50~120モル%(好ましくは80~110モル%)であることが望ましい。

#### 【0174】

本発明では、水や塩基性化合物などは、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)〔特に、親水性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー(A1)〕を水に分散又は溶解させる際に用いられてもよいが、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)を調製する際に予め、該調製過程の任意の時に用いられていてもよい。例えば、塩基性化合物、分散剤や酸などは、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)を調製する際の任意の反応時や反応後で用いることができる。具体的には、例えば、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)として、アニオン性基含有アルコキシシリル化ウレタン系ポリマー(A1)を調製する場合、イソシアネート反応性化合物(A1-a)、イソシアネート反応性化合物(A1-b)、及びポリイソシアネート(A1-c)の反応生成物と、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A1-d)とを反応させる際に、塩基性化合物を加えることにより、塩基性化合物の存在下、前記反応を行うことができる。

#### 【0175】

##### 〔工程(Y)〕

工程(Y)では、前述のように、加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体(B)を重合させており、また化合物(C)を用いてビニル系-ウレタン系共重合体を調製している。なお、この工程(Y)では、前述のように、(1)重合体鎖部として、ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部の2つの重合体鎖部を有するビニル系-ウレタン系共重合体(ビニル系-ウレタン系2元共重合体)を調製する場合は、基本的には、エチレン性不飽和単量体(B)と、化合物(C)とを用いており、(2)重合体鎖部として、ビニル系重合体鎖部、

シリコン系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部の3つの重合体鎖部を有するビニル系-ウレタン系共重合体(ビニル系-ウレタン系3元共重合体)を調製する場合には、基本的には、エチレン性不飽和単量体(B)と、化合物(C)と、シラン系化合物(D)とを用いている。

**【0176】**

(エチレン性不飽和単量体(B))

エチレン性不飽和単量体(B)としては、分子中にエチレン性不飽和結合含有基を少なくとも1つ含有している。このようなエチレン性不飽和単量体(B)としては、分子中にエチレン性不飽和結合(エチレン性の炭素-炭素二重結合)を少なくとも1つ有する単量体(ビニル系モノマー成分)であれば特に制限されない。エチレン性不飽和単量体(B)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

**【0177】**

なお、エチレン性不飽和単量体(B)におけるエチレン性不飽和結合含有基としては、エチレン性不飽和結合(エチレン性の炭素-炭素二重結合)を含有している基であれば特に制限されないが、例えば、ビニル基や、1-メチルビニル基(イソプロペニル基)、1-エチルビニル基などの1-アルキルビニル基などが挙げられる。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基やイソプロペニル基が好適であり、特にビニル基が好ましい。

**【0178】**

具体的には、エチレン性不飽和単量体(B)としては、例えば、アクリル系単量体、カルボキシ基含有単量体、酸無水物基含有単量体、ヒドロキシ基含有単量体、エポキシ基含有単量体、アミノ基含有単量体、シアノ基含有単量体、スチレン系単量体、オレフィン系単量体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系単量体、(N-置換)アクリルアミド系単量体、N-ビニルラクタム類、複素環含有ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸アルキレングリコール系単量体、スルホン酸基含有ビニル系単量体、リン酸基含有ビニル系単量体、ハロゲン原子含有ビニル系単量体や、多官能系単量体など各種のエチレン性不飽和単量体(重合性不飽和単量体)から適宜選択して用いることができる。なお、これらのエチレン性不飽和単量体(B)としては、下記に具体例を例示している。

**【0179】**

エチレン性不飽和単量体(B)としては、エチレン性の炭素-炭素二重結合を有する基(ビニル基など)とともに、置換オキシカルボニル基(例えば、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基など)、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミノアルキルカルボニル基、シアノ基、炭化水素基(例えば、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基など)、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボニルオキシ基(例えば、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基など)、置換オキシ基(例えば、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基など)、置換アミノカルボニル基(例えば、ジアルキルアミノ-カルボニル基など)、複素環含有基、イソシアネート基、オキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ハロゲン原子などの反応性・非反応性(特に、非反応性)の各種の基を有していてもよい。もちろん、これらの基は、1種のみを有していてもよく、2種以上を有していてもよい。また、これらの基は、さらに、2価の基を介して又は介することなく、他の基を有していてもよい。なお、反応性基を有する場合、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基以外の基であることが重要である。

**【0180】**

本発明では、エチレン性不飽和単量体(B)としては、アクリル系単量体を好適に用いることができる。すなわち、エチレン性不飽和単量体(B)には、少なくともアクリル系単量体が含まれていることが好ましい。

**【0181】**

具体的には、アクリル系単量体としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル[(メタ)アクリル酸エステル]等が挙げられる。該(メタ)アクリル酸エステルには、

例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸アリールエステルなどが含まれる。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>1-20</sub>アルキルエステル[好ましくは(メタ)アクリル酸C<sub>1-6</sub>アルキルエステル、さらに好ましくは(メタ)アクリル酸C<sub>1-4</sub>アルキルエステル]などが挙げられる。

#### 【0182】

また、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルには、例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが含まれる。(メタ)アクリル酸アリールエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸フェニルエステルなどが挙げられる。

#### 【0183】

本発明では、エチレン性不飽和単量体(B)としては、アクリル系単量体とともに、アクリル系単量体と共重合が可能なエチレン性不飽和単量体(共重合性不飽和単量体)を用いることが望ましい。このような共重合性不飽和単量体としては、公知乃至慣用の共重合性不飽和単量体を用いることができる。具体的には、共重合性不飽和単量体には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸の他、カルボキシアルキル(メタ)アクリレート(カルボキシエチルアクリレート等)などのカルボキシル基含有単量体；無水マレイン酸、無水イコタン酸などの酸無水物基含有単量体；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシオクチルなどのヒドロキシル基含有単量体；(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルなどのアミノ基含有単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有単量体；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系単量体；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミドなどの(N-置換)アクリルアミド系単量体；N-ビニルカルボン酸アミド類；N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルラクタム類；N-ビニルピリジン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、N-(1-メチルビニル)ピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピペラジン、N-ビニルオキサゾール、N-ビニルモルホリンなどの複素環含有ビニル系単量体；(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどの(メタ)アクリル酸アルキレングリコール系単量体；スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸などのスルホン酸基含有ビニル系単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェー

トなどのリン酸基含有ビニル系単量体；塩化ビニルなどのハロゲン原子含有ビニル系単量体などが含まれる。

#### 【0184】

また、共重合性不飽和単量体としては、例えば、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルジ（メタ）アクリレート、ヘキシルジ（メタ）アクリレートなどの各種の多官能系単量体も適宜選択して用いることができる。

#### 【0185】

もちろん、共重合性不飽和単量体は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0186】

（化合物（C））

また、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）〔化合物（C）〕としては、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基（不飽和結合反応性基）を分子中に少なくとも1つ有し、且つ加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基（加水分解反応性基）を分子中に少なくとも1つ有する化合物（例えば、モノマー成分）であれば特に制限されない。化合物（C）は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0187】

化合物（C）において、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基（不飽和結合反応性基）としては、エチレン性不飽和結合（エチレン性の炭素-炭素二重結合）を含有する基に対して反応性（特に、付加反応性又は重合反応性など）を有する官能基であれば特に制限されないが、エチレン性不飽和結合含有基、メルカプト基などが挙げられ、エチレン性不飽和結合含有基、メルカプト基が好適である。なお、不飽和結合反応性基としてのエチレン性不飽和結合含有基としては、前記と同様に、エチレン性不飽和結合（エチレン性の炭素-炭素二重結合）を含有する基であれば特に制限されないが、例えば、ビニル基や、1-メチルビニル基（イソプロペニル基）、1-エチルビニル基などの1-アルキルビニル基などが挙げられ、ビニル基やイソプロペニル基（特にビニル基）が好適である。

#### 【0188】

また、化合物（C）において、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基（加水分解反応性基）としては、加水分解性珪素原子含有基に対して反応性（特に、加水分解による反応性）を有する官能基であれば特に制限されないが、加水分解性珪素原子含有基が好適である。

#### 【0189】

従って、化合物（C）としては、加水分解性珪素原子含有基及びエチレン性不飽和結合含有基を有する化合物（エチレン性不飽和結合含有基を有するシラン系化合物）や、加水分解性珪素原子含有基及びメルカプト基を有する化合物（メルカプト基を有するシラン系化合物）などを用いることができる。

#### 【0190】

化合物（C）において、加水分解反応性基としての加水分解性珪素原子含有基としては、前記と同様に、加水分解性シリル基が好ましく、なかでもアルコキシシリル基が好適である。アルコキシシリル基におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、s-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（なかでもメトキシ基、エトキシ基）が好適である。もちろん

、炭素数が5以上のアルコキシ基であってもよい。

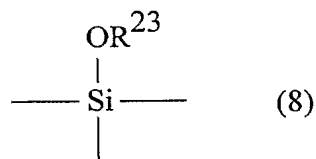
【0191】

このようなアルコキシ基は、1つのケイ素原子に、通常、1～3個（好ましくは2又は3個）結合している。なお、アルコキシ基は単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。すなわち、1つのケイ素原子には、同一のアルコキシ基が結合していてもよく、異なるアルコキシ基が2種以上組み合わせられて結合していてもよい。

【0192】

従って、化合物（C）における加水分解反応性基としては、例えば、下記式（8）で表される反応性シリル基が好適である。

【化7】



〔式（8）において、 $R^{23}$ は水素原子又は炭化水素基を示す。〕

【0193】

前記式（8）において、 $R^{23}$ の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基などが挙げられる。 $R^{23}$ における脂肪族炭化水素基には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の炭素数1～20程度のアルキル基などが含まれる。また、 $R^{23}$ の脂肪族炭化水素基としては、前記アルキル基に対応するアルケニル基、アルカジエニル基、アルキニル基なども用いることができ、不飽和結合の位置は特に制限されない。

【0194】

また、 $R^{23}$ の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基などの環を構成する炭素数が5～10程度のシクロアルキル基の他、多環式炭化水素環（例えば、ノルボルナンにおける炭化水素環等の橋かけ環など）を有する基などが挙げられる。 $R^{23}$ の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基やナフチル基などのアリール基などが挙げられる。なお、芳香族炭化水素基における芳香族性環としては、ベンゼン環や縮合炭素環（例えば、ナフタレン環等の2～10個の4～7員炭素環が縮合した縮合炭素環など）が挙げられる。

【0195】

$R^{23}$ としては、脂肪族炭化水素基等の炭化水素基（特に、アルキル基）が好適であり、なかでも炭素数1～10（さらに好ましくは1～6、特に1～4）程度のアルキル基が好ましい。

【0196】

なお、 $R^{23}$ の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。また、該置換基等を介して、 $R^{23}$ の炭化水素基は、他の炭化水素基と結合して環（芳香族性環や非芳香族性環）を形成していてもよい。

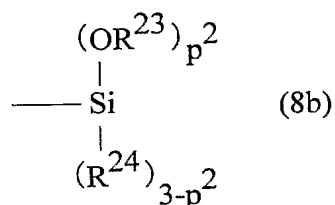
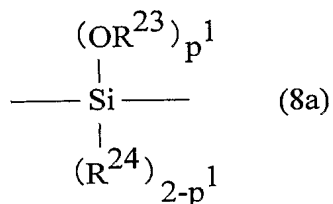
【0197】

前記式（8）で表される反応性シリル基としては、1つの珪素原子に、反応性を発揮する「 $\text{---OR}^{23}$ 」基を少なくとも1つ有していればよい。なお、1つの珪素原子に結合可能な「 $\text{---OR}^{23}$ 」基の数は1個、2個又は3個である。また、1つの珪素原子に複数の「 $\text{---OR}^{23}$ 」基が結合している場合、「 $\text{---OR}^{23}$ 」基は、すべて同一であってもよく、すべて又は部分的に異なってもよい。

【0198】

なお、1つの珪素原子に、「 $-\text{OR}^{23}$ 」基が1個又は2個結合している場合、1個又は2個の水素原子又は炭化水素基などの基が珪素原子に結合していてもよい。具体的には、反応性シリル基としては、下記式(8a)や(8b)で表される反応性シリル基などが挙げられる。

【化8】



〔式(8a)、(8b)において、 $\text{R}^{24}$ は水素原子又は炭化水素基を示す。また、 $\text{R}^{23}$ は前記に同じである。 $p^1$ は1又は2である。 $p^2$ は1、2又は3である。なお、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ は、それぞれ、同一又は異なる珪素原子に結合している $\text{R}^{23}$ 又は $\text{R}^{24}$ と結合していてもよい。〕

【0199】

前記式(8a)や(8b)において、 $\text{R}^{24}$ の炭化水素基としては、 $\text{R}^{23}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基(例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基など)を用いることができる。具体的には、 $\text{R}^{24}$ における脂肪族炭化水素基には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の炭素数1~20程度のアルキル基や、前記アルキル基に対応するアルケニル基、アルカジエニル基、アルキニル基などが含まれる。なお、 $\text{R}^{24}$ の脂肪族炭化水素基が、例えば、アルケニル基である場合、末端に炭素-炭素二重結合(エチレン性の炭素-炭素二重結合)を有するアルケニル基であってもよく、分子内部に炭素-炭素二重結合(非エチレン性の炭素-炭素二重結合)を有するアルケニル基であってもよい。このように、 $\text{R}^{24}$ が脂肪族不飽和炭化水素基である場合、不飽和結合の位置は特に制限されない。

【0200】

また、 $\text{R}^{24}$ の脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基としては、前記 $\text{R}^{23}$ の脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基として例示の脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基などが挙げられる。

【0201】

$\text{R}^{24}$ としては、脂肪族炭化水素基等の炭化水素基(特に、アルキル基)が好適であり、なかでも炭素数1~10(さらに好ましくは1~6、特に1~4)程度のアルキル基が好ましい。

【0202】

なお、前記式(8a)や(8b)において、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ の炭化水素基は、それぞれ、置換基を有していてもよい。また、該置換基等を介して、 $\text{R}^{23}$ や $\text{R}^{24}$ の炭化水素基は、他の炭化水素基(例えば、他の珪素原子に結合している $\text{R}^{23}$ や $\text{R}^{24}$ の炭化水素基など)と結合

して環（芳香族性環や非芳香族性環）を形成していてもよい。

【0203】

また、 $R^{23}$ は、同一又は異なる珪素原子に結合している $R^{23}$ 又は $R^{24}$ と結合していてもよく、 $R^{24}$ は、同一又は異なる珪素原子に結合している $R^{23}$ 又は $R^{24}$ と結合していてもよい。 $R^{23}$ や $R^{24}$ が、異なる珪素原子に結合している $R^{23}$ 又は $R^{24}$ と結合している場合、前記珪素原子は、同一の分子中の珪素原子であってもよく、異なる分子中の珪素原子であってもよい。互いに結合している $R^{23}$ や $R^{24}$ の珪素原子が、同一の分子中にある場合は、環を構成することになり、異なる分子中にある場合は、架橋構造を構成することになる。

【0204】

$p^1$ は1又は2であり、好ましくは2である。なお、 $p^1$ が2の場合は、 $R^{24}$ が存在せず、式(8a)中の珪素原子に2つの「 $-OR^{23}$ 」基が結合していることを意味している。

【0205】

また、 $p^2$ は1、2又は3であり、好ましくは2又は3である。なお、 $p^2$ が3の場合は、 $R^{24}$ が存在せず、式(8b)中の珪素原子に3つの「 $-OR^{23}$ 」基が結合していることを意味している。

【0206】

なお、前述のような反応性シリル基を含有する化合物としては、その反応性シリル基が、前記式(8a)で表される反応性シリル基である場合、前記式(8a)で表される反応性シリル基を繰り返し単位又は繰り返し単位の一部として含有していてもよく、あるいは、繰り返し単位（又は繰り返し単位の一部）ではなく、単一の2価の基として含有していてもよい。

【0207】

このような前記式(8a)で表される反応性シリル基における一方の端部には、前記式(8b)で表される反応性シリル基が結合していてもよく、他の基が結合していてもよい。

【0208】

反応性シリル基としては、前記式(8b)で表される反応性シリル基が好適である。前記式(8b)で表される反応性シリル基としては、具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、トリブトキシシリル基、トリイソブトキシシリル基、トリ $s$ -ブトキシシリル基、トリ $t$ -ブトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基；メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、メチルジプロポキシシリル基、メチルジブトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、エチルジプロポキシシリル基、エチルジブトキシシリル基、プロピルジメトキシシリル基、プロピルジエトキシシリル基、プロピルジプロポキシシリル基、プロピルジブトキシシリル基等のアルキルジアルコキシシリル基やこれらに対応するジアルキル（モノ）アルコキシシリル基などが挙げられる。また、これらのアルキルジアルコキシシリル基やジアルキル（モノ）アルコキシシリル基のアルキル基が水素原子となっているものに相当するジアルコキシシリル基やアルコキシシリル基などが挙げられる。さらにまた、前記トリアルコキシシリル基、アルキルジアルコキシシリル基やジアルキル（モノ）アルコキシシリル基が加水分解されて、少なくとも1つのアルコキシシリル基がヒドロキシシリル基となっているものに相当するヒドロキシシリル基含有シリル基などが挙げられる。

【0209】

化合物(C)として、前述のような反応性シリル基を含有する化合物（「反応性シリル基含有化合物」と称する場合がある）としては、分子中に、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基（不飽和結合反応性基）を少なくとも1つ有しているとともに、前記式(8)で表されるような反応性シリル基を少なくとも1つ有していればよい。このような反応性シリル基含有化合物としては、前記式(8a)や(8b)で表される反応性シリル基が、2価の有機基を介して又は介さずに、不飽和結合反応性基と結合している反応性シリル基含有化合物などが挙げられる。

## 【0210】

不飽和結合反応性基としては、前述のように、ビニル基や、1-メチルビニル基（イソプロペニル基）、1-エチルビニル基等の1-アルキルビニル基（好ましくはビニル基やイソプロペニル基、特にビニル基）などのエチレン性不飽和結合含有基の他、メルカプト基などが挙げられる。

## 【0211】

一方、前記2価の有機基としては、例えば、アルキレン基、アリレン基、アルキレン-アリレン基、アルキレン-アリレン-アルキレン基等の炭化水素基のみにより構成される2価の炭化水素基；2価の炭化水素基と2価の他の基〔例えば、オキシ基、カルボニル基、カルボニル-オキシ基、オキシ-カルボニル基、オキシ-カルボニル-オキシ基、チオオキシ基、チオカルボニル基、チオカルボニル-オキシ基、カルボニル-チオオキシ基、オキシ-チオカルボニル-オキシ基、チオオキシ-カルボニル-チオオキシ基、アミド結合含有基（ $-\text{NHCO}-$ 基や $-\text{CONH}-$ 基など）、イミド結合含有基（ $-\text{CONHCO}-$ 基）、ウレタン結合含有基（ $-\text{NHCOO}-$ 基や $-\text{OCONH}-$ 基など）、ウレア結合含有基（ $-\text{NHCONH}-$ 基；尿素結合含有基）など〕との種々の組み合わせにより構成される各種の2価の有機基（例えば、アルキレン-オキシ-アルキレン基、アルキレン-カルボニル-オキシ-アルキレン基、アルキレン-オキシ-カルボニル-アルキレン基、オキシ-アルキレン基、カルボニル-オキシ-アルキレン基、オキシ-カルボニル-アルキレン基、オキシ-アリレン基、カルボニル-オキシ-アリレン基、オキシ-カルボニル-アリレン基、アルキレン-オキシ-カルボニル-アリレン-カルボニル-オキシ-アルキレン基等）などが挙げられる。

## 【0212】

具体的には、不飽和結合反応性基としてのエチレン性不飽和結合含有基が2価の基を介して結合した形態として、例えば、ビニル基が2価の基を介して結合した形態としては、例えば、アリル基（2-プロペニル基）等のビニル-アルキル基；ビニル-フェニル基、アリル-フェニル基等のビニル-（アルキル）-アリール基；ビニル-シクロヘキシル基、アリル-シクロヘキシル基等のビニル-（アルキル）-シクロアルキル基；（メタ）アクリロイル基（アクリロイル基、メタクリロイル基）；（メタ）アクリロイルオキシエチル基、（メタ）アクリロイルオキシプロピル基等の（メタ）アクリロイルオキシアルキル基；（メタ）アクリロイルオキシフェニル基等の（メタ）アクリロイルオキシアリール基；ビニル-オキシカルボニル-フェニレン-カルボニルオキシ-エチル基、ビニル-オキシカルボニル-フェニレン-カルボニルオキシ-プロピル基、アリル-オキシカルボニル-フェニレン-カルボニルオキシ-エチル基、アリル-オキシカルボニル-フェニレン-カルボニルオキシ-プロピル基等のビニル-（アルキル）-オキシカルボニル-フェニレン-カルボニルオキシ-アルキル基などが挙げられる。もちろん、エチレン性不飽和結合含有基が2価の基を介して結合した形態として、1-アルキルビニル基（1-メチルビニル基など）が2価の基を介して結合した形態としては、前述のような、ビニル基が2価の基を介して結合した形態に対応した結合形態を例示できる。

## 【0213】

また、不飽和結合反応性基としてのメルカプト基が2価の基を介して結合した形態としては、前記の不飽和結合反応性基としてのエチレン性不飽和結合含有基が2価の基を介して結合した形態として例示の結合形態に対応した結合形態（例えば、メルカプトアルキル基、メルカプト-（アルキル）-アリール基、メルカプト-（アルキル）-シクロアルキル基等）などが挙げられる。

## 【0214】

本発明では、化合物（C）としての反応性シリル基含有化合物としては、不飽和結合反応性基としてのビニル基が、2価の有機基を介して又は介さずに、前記式（8b）で表される反応性シリル基における珪素原子に結合しているエチレン性不飽和化合物（ビニル基含有シランカップリング剤）や、不飽和結合反応性基としてのメルカプト基が、2価の有機基を介して又は介さずに、前記式（8b）で表される反応性シリル基における珪素原子

に結合しているメルカプト系化合物（メルカプト基含有シランカップリング剤）を好適に用いることができる。

#### 【0215】

ビニル基含有シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基が、2価の有機基を介さずに、直接、反応性シリル基における珪素原子に結合している場合、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン；ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジプロポキシシラン、ビニルメチルジイソプロポキシシラン、ビニルメチルジブトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、ビニルエチルジプロポキシシラン、ビニルエチルジイソプロポキシシラン、ビニルエチルジブトキシシラン、ビニルプロピルジメトキシシラン、ビニルプロピルジエトキシシラン、ビニルプロピルジプロポキシシラン、ビニルプロピルジイソプロポキシシラン、ビニルプロピルジブトキシシラン等の（ビニル）アルキルジアルコキシシランや、これらに対応する（ビニル）ジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0216】

また、ビニル基含有シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基が、2価の有機基を介して、反応性シリル基における珪素原子に結合している場合、2価の有機基の種類に応じて、前述のような、ビニル基が、2価の有機基を介さずに、直接、反応性シリル基における珪素原子に結合している場合に対応したものが挙げられる。具体的には、ビニル基含有シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基が、2価の有機基を介して、反応性シリル基における珪素原子に結合しており、且つ前記2価の有機基がアルキレン基である場合、ビニルメチルトリメトキシシラン、ビニルメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリイソプロポキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリブトキシシラン等のビニルアルキルトリアルコキシシラン； $\beta$ -ビニルエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルメチルジイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルエチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルエチルジイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルエチルジブトキシシラン等の（ビニルアルキル）アルキルジアルコキシシランや、これらに対応する（ビニルアルキル）ジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0217】

さらにまた、ビニル基含有シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基が、2価の有機基を介して、反応性シリル基における珪素原子に結合しており、且つ前記2価の有機基がカルボニルオキシアルキレン基である場合、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリプロポキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリイソプロポキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリブトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリブトキシシラン等の（メタ）アクリロイルオキシアルキル

ートリアルコキシシラン; (メタ) アクリロイルオキシメチル-メチルジメトキシシラン、(メタ) アクリロイルオキシメチル-メチルジエトキシシラン、2-(メタ) アクリロイルオキシエチル-メチルジメトキシシラン、2-(メタ) アクリロイルオキシエチル-メチルジエトキシシラン、2-(メタ) アクリロイルオキシエチル-メチルジプロポキシシラン、2-(メタ) アクリロイルオキシエチル-メチルジイソプロポキシシラン、2-(メタ) アクリロイルオキシエチル-メチルジブトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-メチルジメトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-メチルジエトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-メチルジプロポキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-メチルジイソプロポキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-メチルジブトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-エチルジメトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-エチルジエトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-エチルジプロポキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-エチルジイソプロポキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-エチルジブトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-プロピルジメトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-プロピルジエトキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-プロピルジプロポキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-プロピルジイソプロポキシシラン、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル-プロピルジブトキシシラン等の(メタ) アクリロイルオキシアルキル-アルキルジアルコキシシランや、これらに対応する(メタ) アクリロイルオキシアルキル-ジアルキル(モノ) アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0218】

また、メルカプト基含有シランカップリング剤としては、前記例示のビニル基含有シランカップリング剤(特に、ビニル基が、2価の有機基を介して、反応性シリル基における珪素原子に結合しており、且つ前記2価の有機基がアルキレン基である場合として例示のビニル基含有シランカップリング剤)に対応したものなどが挙げられる。具体的には、メルカプト基含有シランカップリング剤としては、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリイソプロポキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン;  $\beta$ -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルエチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルエチルジイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルエチルジブトキシシラン等の(メルカプトアルキル) アルキルジアルコキシシランや、これらに対応する(メルカプトアルキル) ジアルキル(モノ) アルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0219】

なお、前記式(8a)で表される反応性シリル基を含有する化合物と、前記式(8b)で表される反応性シリル基を含有する化合物とに、同一の反応性シリル基を含有する化合物が包含される場合があるが、その場合は、式(8a)又は式(8b)のうちいずれか一方の式で表される反応性シリル基を含有する化合物に適宜分類することができる。

#### 【0220】

(加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物(D))

加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物(D) (「シラン系化合物(D)」と称する場合がある)としては、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を分子中に少なくとも1つ有するシラン系化合物であれば特に制限されない。シラン系化合物(D)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0221】

シラン系化合物(D)において、加水分解性珪素原子含有基としては、前記と同様に、加水分解性シリル基が好ましく、なかでもアルコキシシリル基が好適である。アルコキシシリル基におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、s-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基(なかでもメトキシ基、エトキシ基)が好適である。もちろん、炭素数が5以上のアルコキシ基であってもよい。

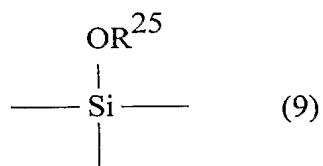
#### 【0222】

このようなアルコキシ基は、1つのケイ素原子に、通常、1~3個(好ましくは2又は3個)結合している。なお、アルコキシ基は単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。すなわち、1つのケイ素原子には、同一のアルコキシ基が結合していてもよく、異なるアルコキシ基が2種以上組み合わせられて結合していてもよい。

#### 【0223】

シラン系化合物(D)としては、例えば、下記式(9)で表される加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物を用いることができる。

#### 【化9】



[式(9)において、R<sup>25</sup>は水素原子又は炭化水素基を示す。]

#### 【0224】

前記式(9)におけるR<sup>25</sup>としての炭化水素基としては、前記式(8)におけるR<sup>23</sup>の炭化水素基と同様の炭化水素基(脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基など)が挙げられる。R<sup>25</sup>としては、脂肪族炭化水素基等の炭化水素基(特に、アルキル基)が好適である。具体的には、R<sup>25</sup>における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の炭素数1~20程度のアルキル基などが挙げられる。R<sup>25</sup>の脂肪族炭化水素基としては、なかでも炭素数1~10(さらに好ましくは1~6、特に1~4)程度のアルキル基を好適に用いることができる。

#### 【0225】

なお、R<sup>25</sup>の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。また、該置換基等を介して、R<sup>25</sup>の炭化水素基は、他の炭化水素基と結合して環(芳香族性環や非芳香族性環)を形成していてもよい。

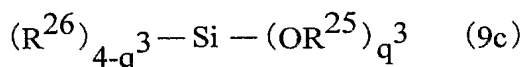
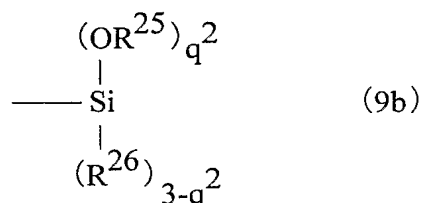
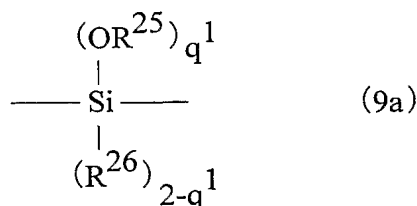
#### 【0226】

このようなシラン系化合物(D)としては、1つの珪素原子に、加水分解性を発揮する「-OR<sup>25</sup>」基を少なくとも1つ有していればよい。なお、1つの珪素原子に結合可能な「-OR<sup>25</sup>」基の数は1個、2個、3個又は4個である。また、1つの珪素原子に複数の「-OR<sup>25</sup>」基が結合している場合、「-OR<sup>25</sup>」基は、すべて同一であってもよく、すべて又は部分的に異なってもよい。

## 【0227】

なお、1つの珪素原子に、「 $-\text{OR}^{25}$ 」基が1個、2個又は3個結合している場合、1個、2個又は3個の水素原子又は炭化水素基などが珪素原子に結合していてもよい。具体的には、シラン系化合物(D)としては、下記式(9a)、(9b)や(9c)で表される加水分解性珪素原子含有基を含有するシラン系化合物を用いることができる。

## 【化10】



[式(9a)、(9b)、(9c)において、 $\text{R}^{26}$ は水素原子又は炭化水素基を示す。 $\text{R}^{25}$ は前記に同じである。 $q^1$ は1又は2である。 $q^2$ は1、2又は3である。 $q^3$ は1、2、3又は4である。なお、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ は、それぞれ、同一又は異なる珪素原子に結合している $\text{R}^{25}$ 又は $\text{R}^{26}$ と結合していてもよい。)

## 【0228】

前記式(9a)、(9b)や(9c)において、 $\text{R}^{26}$ の炭化水素基としては、 $\text{R}^{24}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基(例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基など)を用いることができる。 $\text{R}^{26}$ としては、脂肪族炭化水素基等の炭化水素基(特に、アルキル基)が好適である。

## 【0229】

なお、 $\text{R}^{26}$ の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。もちろん、 $\text{R}^{25}$ も前述のように置換基を有していてもよい。また、該置換基等を介して、 $\text{R}^{25}$ や $\text{R}^{26}$ の炭化水素基は、他の炭化水素基(例えば、他の珪素原子に結合している $\text{R}^{25}$ や $\text{R}^{26}$ の炭化水素基など)と結合して環(芳香族性環や非芳香族性環)を形成していてもよい。

## 【0230】

また、 $\text{R}^{25}$ は、同一又は異なる珪素原子に結合している $\text{R}^{25}$ 又は $\text{R}^{26}$ と結合していてもよく、 $\text{R}^{26}$ は、同一又は異なる珪素原子に結合している $\text{R}^{25}$ 又は $\text{R}^{26}$ と結合していてもよい。 $\text{R}^{25}$ や $\text{R}^{26}$ が、異なる珪素原子に結合している $\text{R}^{25}$ 又は $\text{R}^{26}$ と結合している場合、前記珪素原子は、同一の分子中の珪素原子であってもよく、異なる分子中の珪素原子であってもよい。互いに結合している $\text{R}^{25}$ や $\text{R}^{26}$ の珪素原子が、同一の分子中にある場合は、環を構成することになり、異なる分子中にある場合は、架橋構造を構成することになる。

## 【0231】

$q^1$ は1又は2であり、好ましくは2である。なお、 $q^1$ が2の場合は、 $\text{R}^{26}$ が存在せず、式(9a)中の珪素原子に2つの「 $-\text{OR}^{25}$ 」基が結合していることを意味している。

## 【0232】

また、 $q^2$ は1、2又は3であり、好ましくは2又は3である。なお、 $q^2$ が3の場合は、 $\text{R}^{26}$ が存在せず、式(9b)中の珪素原子に3つの「 $-\text{OR}^{25}$ 」基が結合していることを意味している。

## 【0233】

さらにまた、 $q^3$ は1、2、3又は4であり、好ましくは2、3又は4である。なお、 $q^3$ が4の場合は、 $R^{26}$ が存在せず、式(9c)中の珪素原子に4つの「 $-OR^{25}$ 」基が結合していることを意味している。

## 【0234】

なお、シラン系化合物(D)としては、その加水分解性珪素原子含有基が、前記式(9a)で表される加水分解性珪素原子含有基である場合、前記式(9a)で表される加水分解性珪素原子含有基を繰り返し単位又は繰り返し単位の一部として含有していてもよく、あるいは、繰り返し単位(又は繰り返し単位の一部)ではなく、単一の2価の基として含有していてもよい。

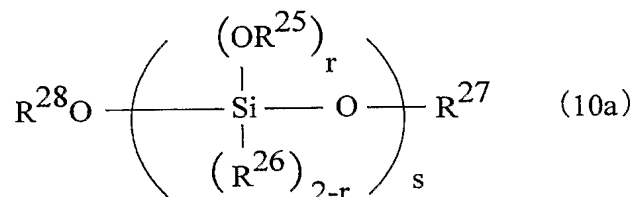
## 【0235】

なお、前記式(9a)で表されるシラン系化合物(D)と、前記式(9b)で表されるシラン系化合物(D)と、前記式(9c)で表されるシラン系化合物(D)とに、同一のシラン系化合物(D)が包含される場合があるが、その場合は、式(9a)、(9b)又は式(9c)のうちいずれか一方の式で表されるシラン系化合物(D)に適宜分類することができる。

## 【0236】

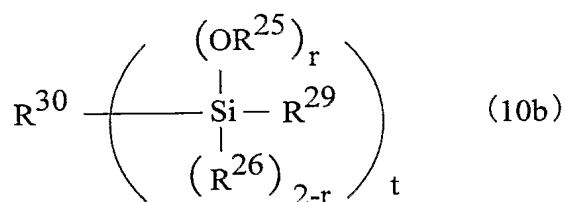
このように、シラン系化合物(D)は、分子中に、前記式(9)で表される加水分解性珪素原子含有基を少なくとも1つ有していればよい。シラン系化合物(D)としては、例えば、下記式(10a)で表されるシラン系化合物(D)や、下記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)を好適に用いることができる。

## 【化11】



[式(10a)において、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。 $r$ は1又は2である。 $s$ は1以上の整数である。 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は前記に同じ。]

## 【化12】



[式(10b)において、 $R^{29}$ は $OR^{25}$ 又は $R^{26}$ を示し、 $R^{30}$ は有機基を示す。 $t$ は1以上の整数である。 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $r$ は前記に同じ。]

## 【0237】

前記式(10a)において、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ の炭化水素基としては、 $R^{25}$ の炭化水素基と同様の炭化水素基が挙げられ、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好適であり、さらに好ましくは $R^{27}$ 、 $R^{28}$ とは、同一の又は異なるアルキル基が挙げられる。また、 $R^{27}$ や $R^{28}$ は、 $R^{25}$ と同一の炭化水素基であってもよく、異なる炭化水素基であってもよい。

## 【0238】

$r$ は1又は2であり、好ましくは2である。なお、 $r$ が2の場合は、 $R^{26}$ が存在せず、式(10a)中の珪素原子に2つの「 $-OR^{25}$ 」基が結合していることを意味している。

## 【0239】

s は 1 以上の整数である。前記式 (10a) で表されるシラン系化合物 (D) は、s が 1 の場合は、単量体であることを意味しており、s が 2 以上の整数の場合は、オリゴマー又はポリマー等の多量体であることを意味している。

## 【0240】

前記式 (10a) で表されるシラン系化合物 (D) において、単量体の形態のシラン系化合物 (D) としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシランや、メトキシトリエトキシシラン等のアルコキシトリアルコキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のジアルコキシジアルコキシシランなどが挙げられる。また、多量体の形態のシラン系化合物 (D) としては、例えば、ポリテトラメトキシシラン、ポリテトラエトキシシラン、ポリテトラプロポキシシラン、ポリテトライソプロポキシシラン、ポリテトラブトキシシラン等のポリテトラアルコキシシラン；ポリ (メトキシエトキシシラン) 等のポリ (アルコキシアルコキシシラン)；ポリ (メトキシシラン)、ポリ (エトキシシラン)、ポリ (プロポキシシラン)、ポリ (イソプロポキシシラン)、ポリ (ブトキシシラン) 等のポリ (アルコキシシラン)；ポリ (メトキシメチルシラン)、ポリ (メトキシエチルシラン)、ポリ (エトキシメチルシラン) 等のポリ (アルコキシアルキルシラン) などが挙げられる。

## 【0241】

一方、前記式 (10b) において、 $R^{29}$  は  $OR^{25}$  又は  $R^{26}$  であり、同一の珪素原子に結合している複数の  $OR^{25}$  や  $R^{26}$  は、同一であってもよく、異なってもよい。

## 【0242】

$R^{30}$  の有機基としては、例えば、炭化水素基や、該炭化水素基の主鎖中に炭素原子以外の原子 (酸素原子、窒素原子、硫黄原子など) を有するヘテロ原子含有基などが挙げられる。 $R^{30}$  に係る炭化水素基やヘテロ原子含有基は、1 価又は多価のいずれの形態を有していてもよい。

## 【0243】

$R^{30}$  の有機基としては、1 価の炭化水素基を好適に用いることができる。該炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基などの脂肪族炭化水素基；シクロアルキル基などの脂環式炭化水素基；アリール基などの芳香族炭化水素基などが挙げられ、脂肪族炭化水素基が好ましい。具体的には、 $R^{30}$  に係る脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の炭素数 1~20 (好ましくは 1~10、さらに好ましくは 1~6、特に 1~4) 程度のアルキル基や、該アルキル基に対応するアルケニル基 (例えば、ビニル基、イソプロペニル基、1-エチルビニル基等の 1-アルキルビニル基の他、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数 2~20 程度のアルケニル基など)、アルカジェニル基、アルキニル基などが挙げられる。

## 【0244】

また、 $R^{30}$  に係る脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基などの環を構成する炭素数が 5~10 程度のシクロアルキル基の他、多環式炭化水素環 (例えば、ノルボルナンにおける炭化水素環等の橋かけ環など) を有する基などが挙げられる。 $R^{30}$  に係る芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基やナフチル基などのアリール基などが挙げられ、該芳香族炭化水素基における芳香族性環としては、ベンゼン環や縮合炭素環 (例えば、ナフタレン環等の 2~10 個の 4~7 員炭素環が縮合した縮合炭素環など) が挙げられる。

## 【0245】

$R^{30}$  に係る炭化水素基やヘテロ原子含有基は、単数又は複数の置換基を有していてもよ

い。該置換基としては、例えば、他の炭化水素基〔例えば、脂肪族炭化水素基（ビニル基、イソプロペニル基、1-エチルビニル基等の1-アルキルビニル基；アルキル基など）、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基など〕、メルカプト基、置換オキシカルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、エポキシ-オキシ基（グリシドキシ基）、エポキシ-アルコキシ基、エポキシ-アリールオキシ基、エポキシ-シクロアルキルオキシ基、イソシアネート基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、オキソ基、アシル基、アシルオキシ基、置換オキシ基、複素環含有基などが挙げられる。置換基は、1種のみであってもよく、2種以上組み合わせられていてもよい。なお、2種以上の置換基が組み合わせられている場合は、該2種以上の置換基は、それぞれ、同一又は異なる原子（炭素原子など）に結合していてもよく、また、いずれか1つの置換基が必要に応じて他の基を介して他の置換基に結合していてもよい。

#### 【0246】

従って、 $R^{30}$ としては、ビニル基やメルカプト基等のエチレン性不飽和反応性基の他、ビニル基-有機基、メルカプト-有機基等のエチレン性不飽和反応性基-有機基などであってもよい。すなわち、 $R^{30}$ としては、ビニル基やメルカプト基等のエチレン性不飽和反応性基が、2価の有機基を介して又は介さずに、加水分解性珪素原子含有基におけるケイ素原子に結合している形態の基であってもよい。具体的には、 $R^{30}$ としては、例えば、ビニル基、メルカプト基の他、ビニル-アルキル基、ビニル-（アルキル）-アリール基、ビニル-（アルキル）-シクロアルキル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基（ビニル-カルボニルオキシアルキル基）、（メタ）アクリロイルオキシアリール基、メルカプト-アルキル基、メルカプト-（アルキル）-アリール基、メルカプト-（アルキル）-シクロアルキル基などが挙げられる。

#### 【0247】

$t$ は1以上の整数であれば特に制限されないが、好ましくは1～4の整数（さらに好ましくは1又は2、特に1）である。なお、 $t$ が2以上の整数である場合、 $R^{30}$ の有機基に、2つ以上の加水分解性珪素原子含有基が結合していることを意味している。なお、 $R^{30}$ が多価の有機基である場合、通常、 $t$ は2以上の整数であり、例えば、 $R^{30}$ が多価の有機基で且つ $t$ が2の場合は、 $R^{30}$ の多価の有機基の両末端に、加水分解性珪素原子含有基を有するシラン系化合物が挙げられる。

#### 【0248】

前記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)としては、具体的には、 $R^{30}$ がアルキル基である場合は、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリブトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシランや、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン等のジアルキルジアルコキシシランの他、これらに対応するトリアルキルアルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0249】

前記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)としては、 $R^{30}$ がビニル基やメルカプト基等のエチレン性不飽和反応性基や、ビニル-有機基やメルカプト-有機基等のエチレン性不飽和反応性基-有機基である場合、前記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)としては、前記化合物(C)として例示のビニル基含有シランカップリング剤やメルカプト基含有シランカップリング剤などが挙げられる。すなわち、前記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)には、化合物(C)が含まれる。具体的には、例えば、前

記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)としては、 $R^{30}$ がビニル基である場合は、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン等のビニルトリアルコキシシランの他、これらに対応するビニルアルキルジアルコキシシランなどが挙げられる。また、 $R^{30}$ がビニル-アルキル基である場合は、ビニルメチルトリメトキシシラン、ビニルメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリイソプロポキシシラン、 $\beta$ -ビニルエチルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -ビニルプロピルトリブトキシシラン等のビニルアルキルトリアルコキシシランの他、これらに対応するビニルアルキルアルキルジアルコキシシランなどが挙げられる。さらに、 $R^{30}$ がメルカプト-アルキル基である場合は、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリイソプロポキシシラン、 $\beta$ -メルカプトエチルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシランの他、これらに対応するメルカプトアルキルアルキルジアルコキシシランなどが挙げられる。

#### 【0250】

また、 $R^{30}$ が置換基を有するアルキル基である場合、具体的には、置換基がグリシドキシ基である場合は、例えば、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン等のグリシドキシアルキルトリアルコキシシランや、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン等のグリシドキシアルキルアルキルジアルコキシシランの他、これらに対応するグリシドキシアルキルアルキルジアルコキシシランが挙げられる。また、イソシアネート基である場合は、例えば、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリブトキシシラン等のイソシアネートアルキルトリアルコキシシランや、これらに対応するイソシアネートアルキルアルキルジアルコキシシランやイソシアネートアルキルジアルキルアルコキシシランが挙げられる。さらにまた、アミノ基である場合は、例えば、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリブトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシランや、 $\beta$ -アミノエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -アミノエチルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジプロポキシシラン等の(アミノアルキル)アルキルジアルコキシシランの他、これらに対応するアミノアルキルジアルキルアルコキシシランなどが挙げられる。また、他の置換基(置換オキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、エポキシ基、エポキシ-アルコキシ基、エポキシ-アリールオキシ基、エポキシ-シクロアルキルオキシ基、イソシアネート基、シアノ基、他の炭化水素基、カルボニル基、オ

キソ基、アシル基、アシルオキシ基、置換オキシ基、複素環含有基など)を有するシラン系化合物(D)としては、前記例示のシラン系化合物(D)に対応するものが挙げられる。

#### 【0251】

なお、前記式(10a)や(10b)で表されるシラン系化合物(D)には、前記例示のアルコキシ基含有シラン系化合物のアルコキシ基が、ヒドロキシル基に変換されたものに相当するヒドロキシル基含有シラン系化合物も含まれる。

#### 【0252】

また、前記式(10a)で表されるシラン系化合物(D)と、前記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)とに、同一のシラン系化合物(D)が包含される場合があるが、その場合は、式(10a)又は式(10b)のうちいずれか一方の式で表されるシラン系化合物(D)に適宜分類することができる。

#### 【0253】

さらにまた、前記式(10b)で表されるシラン系化合物(D)が、ビニル基含有シランカップリング剤やメルカプト基含有シランカップリング剤である場合、該ビニル基含有シランカップリング剤やメルカプト基含有シランカップリング剤は、化合物(C)としても利用することができる。すなわち、本発明では、ビニル基含有シランカップリング剤やメルカプト基含有シランカップリング剤は、シラン系化合物(D)や化合物(C)の何れかの成分として用いられていてもよく、シラン系化合物(D)および化合物(C)の両者の成分として用いられていてもよい。なお、シランカップリング剤やメルカプト基含有シランカップリング剤をシラン系化合物(D)、またはシラン系化合物(D)及び化合物(C)として利用する場合、該シランカップリング剤やメルカプト基含有シランカップリング剤としては、ビニルー(アルキル)ートリアルコキシシラン、ビニルー(アルキル)ーアルキルジアルコキシシラン、メルカプトアルキルー(アルキル)ートリアルコキシシラン、メルカプトアルキルーアルキルジアルコキシシランなどのように、1つのケイ素原子に、アルコキシ基等の加水分解性を有する基が複数(2又は3)個結合している形態を有していることが重要である。

#### 【0254】

本発明では、シラン系化合物(D)としては、エチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基(エチレン性不飽和反応性基)を有するシラン系化合物と、エチレン性不飽和反応性基を有していないシラン系化合物との組み合わせであってもよい。シラン系化合物(D)として、エチレン性不飽和反応性基を有するシラン系化合物と、エチレン性不飽和反応性基を有していないシラン系化合物とを組み合わせる場合、エチレン性不飽和反応性基を有するシラン系化合物と、エチレン性不飽和反応性基を有していないシラン系化合物との割合としては、例えば、前者/後者(重量部) = 1/99 ~ 99/1の範囲から選択することができる。なお、エチレン性不飽和反応性基を有するシラン系化合物は、前述のように、化合物(C)としても利用可能な化合物である。

#### 【0255】

(ビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する場合)

ビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する場合は、前述のように、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体(B)を重合させ、且つ化合物(C)を用いて、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、低分子量のSi-O結合含有連結部を介して結合させることにより調製させているので、前述のように、工程(Y)では、基本的には、シラン系化合物(D)が用いられておらず、また、化合物(C)の加水分解又は縮合等の反応は、低分子量のSi-O結合含有連結部を形成する範囲で行っている。従って、工程(Y)としては、工程(Y1-a) ~ 工程(Y1-d)とすることができる。

#### 【0256】

具体的には、工程(Y1-a)を利用してビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する方法では、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体

(B)の重合に並行して、化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、ビニル系重合体の調製とともに、該ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部と、ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製している。また、工程(Y1-b)を利用してビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する方法では、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体(B)を重合させて、ビニル系重合体を調製した後、化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、前記ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製している。さらにまた、工程(Y1-c)を利用してビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する方法では、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、化合物(C)を用いて、該化合物(C)とウレタン系ポリマー(A)との反応を行って、エチレン性不飽和結合を有するウレタン系ポリマーを調製した後、エチレン性不飽和単量体(B)の重合を行うことにより、ビニル系重合体の調製とともに、該ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部と、エチレン性不飽和結合を有するウレタン系ポリマーにおけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製している。さらに、工程(Y1-d)を利用してビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する方法では、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、化合物(C)を用いて、該化合物(C)とウレタン系ポリマー(A)との反応を行って、エチレン性不飽和結合を有するウレタン系ポリマーを調製した後、エチレン性不飽和単量体(B)の重合に並行して、エチレン性不飽和結合を有するウレタン系ポリマーにおけるエチレン性不飽和結合に関する反応を行い、さらに、これらの反応に並行して、化合物(C)を系内に添加して、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、ビニル系重合体の調製とともに、該ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部と、ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製している。

#### 【0257】

なお、前記工程(Y1-a)を利用して調製する場合のように、エチレン性不飽和単量体(B)の重合に並行して、化合物(C)の反応を行って、ビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する場合、例えば、工程(Y1-a)を利用する調製方法としては、(Y1-a1)化合物(C)が、まず、エチレン性不飽和単量体(B)と反応することにより、加水分解反応性基を含有するビニル系重合体が生成した後、該加水分解反応性基を含有するビニル系重合体と、ウレタン系ポリマー(A)とが反応することにより、ビニル系-ウレタン系2元共重合体が調製する方法であってもよく、また、(Y1-a2)化合物(C)が、まず、ウレタン系ポリマー(A)と反応することにより、不飽和結合反応性基を有するウレタン系ポリマーが生成した後、該不飽和結合反応性基を有するウレタン系ポリマーと、エチレン性不飽和単量体(B)が重合されたビニル系重合体とが反応することにより、ビニル系-ウレタン系2元共重合体が調製する方法であってもよく、さらにまた、(Y1-a3)化合物(C)が、ウレタン系ポリマー(A)との反応と並行して、エチレン性不飽和単量体(B)又は該エチレン性不飽和単量体(B)が重合されたビニル系重合体との反応が生じ、且つエチレン性不飽和単量体(B)の重合も生じることにより、ビニル系-ウレタン系2元共重合体が調製する方法であってもよい。

#### 【0258】

このように、エチレン性不飽和単量体(B)の重合反応と、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基に関する反応と、化合物(C)に由来する加水分解反応性基に関する反応とは、それぞれの間で並行して行われていてもよく、順々に行われていてもよい。

#### 【0259】

エチレン性不飽和単量体(B)の重合方法としては、特に制限されず、公知乃至慣用のエチレン性不飽和単量体の重合方法を利用することができ、例えば、重合開始剤、連鎖移動剤などを用いて重合を行う方法などが挙げられる。重合開始剤としては、例えば、2，

2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-トリメトキシシリルペンタニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-4-メチルジメトキシシリルペンタニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-N-ベンジルアミジノ)プロパン塩酸塩等のアゾ化合物系重合開始剤; t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシオクトエート、過酸化水素等の過氧化物系重合開始剤; 過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系重合開始剤; 酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤を併用したレドックス系重合開始剤などを用いることができる。また、連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン類(例えば、ラウリルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン等のアルキルメルカプタンや、アリールメルカプタンなど)、チオカルボン酸(例えば、チオ酢酸、チオ安息香酸など)、スルフィド類(例えば、ジブチルジスルフィド、ジアセチルジスルフィドなど)、チオアルコール類(例えば、2-メルカプトエタノール、2, 3-ジメチルカプト-1-プロパノール、チオ- $\beta$ -ナフトール、チオフエノールなど)、グリシジルメルカプタン、メルカプトシラン類(例えば、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど)、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルジスルフィドなどを用いることができる。

#### 【0260】

重合の際の温度としては、エチレン性不飽和単量体(B)の種類等に応じて適宜選択することができる、例えば、20~100℃(特に、40~90℃)程度であってもよい。また、重合の際の反応時間は、特に制限されず、例えば、数時間~数十時間であってもよい。

#### 【0261】

なお、エチレン性不飽和単量体(B)が、溶媒として、ウレタン系ポリマー(A)の調製に際して予め用いられていない場合又は一部しか用いられていない場合、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中に、エチレン性不飽和単量体(B)又は残部のエチレン性不飽和単量体(B)を、一括的に加えて重合を行う方法、一部を加えた後、残部を滴下しながら重合を行う方法、すべてを滴下しながら重合を行う方法等を利用して、エチレン性不飽和単量体(B)の重合を行うことができる。また、エチレン性不飽和単量体(B)を滴下する際の滴下方法としては、特に制限されず、例えば、連続的な滴下方法や、間欠的な滴下方法などいずれの滴下方法であってもよい。

#### 【0262】

エチレン性不飽和単量体(B)を滴下しながら重合する際には、界面活性剤や乳化剤などの分散剤が用いられていてもよい。すなわち、エチレン性不飽和単量体(B)を界面活性剤等により乳化又は分散させてエマルションを調製し、該エマルションを滴下することにより、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中に、エチレン性不飽和単量体(B)を滴下させることも可能である。

#### 【0263】

化合物(C)が関する反応には、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基に関する反応と、化合物(C)に由来する加水分解反応性基に関する反応とが含まれる。化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基に関する反応としては、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体(B)に由来するエチレン性不飽和結合との反応や、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基同士の反応があり、この反応方法としては、特に制限されず、前記エチレン性不飽和単量体(B)の重合方法と同様にして行うことができる。

#### 【0264】

なお、化合物(C)に由来する不飽和結合反応性基には、化合物(C)中の不飽和結合

反応性基や、化合物 (C) と加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) との反応により得られた、不飽和結合反応性基を有するウレタン系ポリマー中の不飽和結合反応性基が含まれる。また、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合には、エチレン性不飽和単量体 (B) 中のエチレン性不飽和結合や、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合体中のエチレン性不飽和結合などが含まれる。

#### 【0265】

一方、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応としては、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、ウレタン系ポリマー (A) の加水分解性珪素原子含有基との反応や、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基同士の反応があり、この反応方法としては、特に制限されず、例えば、30℃以上に加温する方法などが挙げられる。加温時の温度としては、30℃以上であれば特に制限されないが、好ましくは35℃以上（特に38℃以上）である。なお、この加温時の温度の上限としては、特に制限されないが、例えば、70℃以下（好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下、特に45℃以下）である。この反応温度は、一定又はほぼ一定で保持されていることが好ましい。従って、一定又はほぼ一定の温度が保持されるように、加温又は冷却を行ってもよい。

#### 【0266】

この反応〔化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応〕は、窒素気流下で行うことが好ましい。また、前記反応の反応時間としては、特に制限されず、例えば、10分～1日の範囲から選択することができ、好ましくは30分～5時間程度である。

#### 【0267】

なお、この化合物 (C) が関する反応において、化合物 (C) を反応系内に〔ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に〕導入する方法としては、特に制限されず、化合物 (C) を、一括的に加えてもよく、一部を加えた後、残部を滴下しながら加えてもよく、さらには、すべてを滴下しながら加えてもよい。また、この際の滴下方法としても、連続的な滴下方法や、間欠的な滴下方法などいずれの滴下方法であってもよい。

#### 【0268】

また、化合物 (C) を反応系内に〔ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に〕導入する際には、界面活性剤や乳化剤などの分散剤が用いられていてもよい。すなわち、化合物 (C) を界面活性剤等により乳化又は分散させてエマルションを調製し、該エマルションを用いることにより、化合物 (C) を反応系内に導入することができる。このように、化合物 (C) をエマルションの形態で反応系内に導入する際には、例えば、化合物 (C) 及びエチレン性不飽和単量体 (B) を含むエマルションを調製して、化合物 (C) をエチレン性不飽和単量体 (B) と一緒に反応系内に導入（特に、滴下により導入）してもよく、化合物 (C) を含むエマルションとエチレン性不飽和単量体 (B) を含むエマルションとを別々に調製して、化合物 (C) を、エチレン性不飽和単量体 (B) と別々に又は同時に反応系内に導入（特に、滴下により導入）してもよい。もちろん、化合物 (C) の一部を、エチレン性不飽和単量体 (B) の一部又は全部とともに、エマルションを調製して、化合物 (C) の一部をエチレン性不飽和単量体 (B) の一部又は全部と一緒に反応系内に導入（特に、滴下により導入）し、化合物 (C) の残部を、前記一部の導入前又は導入後に、エチレン性不飽和単量体 (B) と別に反応系内に導入してもよい。

#### 【0269】

なお、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基には、化合物 (C) 中の加水分解反応性基や、化合物 (C) とエチレン性不飽和単量体 (B) 又はその重合体との反応により得られた、加水分解反応性基を有する化合物（加水分解反応性基を有するビニル系重合体など）中の加水分解反応性基が含まれる。

#### 【0270】

ビニル系-ウレタン系2元共重合体において、ウレタン系ポリマー (A)、エチレン性不飽和単量体 (B)、および化合物 (C) の各成分の割合としては、特に制限されない。例えば、ウレタン系ポリマー (A) と、化合物 (C) との割合としては、ウレタン系ポリマー (A) における加水分解性珪素原子含有基／化合物 (C) における加水分解反応性基

(SiO基/SiO反応性基) (当量比) が、0.01より大きく20以下 (好ましくは0.05~10) となるような範囲から選択することができる。SiO基/SiO反応性基が0.01以下であると、化合物(C)由来の加水分解性珪素原子同士の縮合により系の安定性が低下する。一方、SiO基/SiO反応性基が20を超えると、効率的に2元共重合体が形成されず、期待される効果が得られない。

#### 【0271】

また、エチレン性不飽和単量体(B)と、化合物(C)との割合としては、エチレン性不飽和単量体(B)におけるエチレン性不飽和結合/化合物(C)における不飽和結合反応性基(C=C不飽和基/C=C不飽和反応性基) (当量比) が、0.2~2500 (好ましくは0.6~500、さらに好ましくは1~100) となるような範囲から選択することができる。C=C不飽和基/C=C不飽和反応性基が0.2未満であると、化合物(C)由来の加水分解性珪素原子同士の縮合により系の安定性が低下する。一方、C=C不飽和基/C=C不飽和反応性基が2500を超えると、効率的に2元共重合体が形成されず、期待される効果が得られない。

#### 【0272】

(ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する場合)

ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する場合は、前述のように、ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体(B)を重合させ、且つ化合物(C)とシラン系化合物(D)とを用いて、ビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、Si-O結合含有連結部としてのシリコン系重合体鎖部を介して結合させることにより調製させているので、前述のように、工程(Y)では、基本的には、シラン系化合物(D)が用いられており、また、高分子量のSi-O結合含有連結部を形成する範囲で、化合物(C)が用いられていてもよい。従って、工程(Y)としては、工程(Y1-a)~工程(Y1-d)としてもよく、また、工程(Y2-a)~工程(Y2-c)とすることができる。

#### 【0273】

具体的には、工程(Y1-a)~工程(Y1-d)を利用してビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法としては、前記工程(Y1-a)~工程(Y1-d)を利用してビニル系-ウレタン系2元共重合体を調製する方法と同様にして行うことができるが、この際、化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、高分子量のSi-O結合含有連結部を形成させることが必要である。

#### 【0274】

また、工程(Y2-a)を利用してビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法としては、(Y2-a1)ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、シラン系化合物(D)の加水分解または縮合を行って、前記シラン系化合物(D)の重合体を調製するとともに、前記ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物(D)の重合体からなるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーを調製した後、さらに、エチレン性不飽和単量体(B)を重合させて、ビニル系重合体を調製し、さらにその後、化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、前記加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーにおけるシリコン系重合体鎖部と、前記ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法、(Y2-a2)ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、シラン系化合物(D)の加水分解または縮合を行って、前記シラン系化合物(D)の重合体を調製するとともに、前記ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物(D)の重合体からなるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーを調製した後、さらに、エチレン性不飽和単量体(B)の重合に並行して、化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、ビ

ニル系重合体の調製とともに、該ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部と、前記加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーにおけるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法、(Y2-a3)ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、シラン系化合物(D)の加水分解または縮合を行って、前記シラン系化合物(D)の重合体を調製するとともに、前記ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物(D)の重合体からなるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーを調製した後、さらに、化合物(C)を用いて、該化合物(C)と、前記加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーとの反応を行って、不飽和結合反応性基を有し且つシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーを調製し、さらにその後、エチレン性不飽和単量体(B)の重合を行うことにより、ビニル系重合体の調製とともに、該ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部と、不飽和結合反応性基を有し且つシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーにおけるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法、(Y2-a4)ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、シラン系化合物(D)の加水分解または縮合に並行して、化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、前記シラン系化合物(D)及び/又は前記化合物(C)をモノマー成分とする重合体を調製するとともに、前記ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物(D)及び前記化合物(C)をモノマー成分とする重合体からなる不飽和結合反応性基を有するシリコン系重合体鎖部とを連結させて、不飽和結合反応性基を有し且つシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーを調製した後、さらに、エチレン性不飽和単量体(B)の重合を行うことにより、ビニル系重合体の調製とともに、該ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部と、不飽和結合反応性基を有し且つシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーにおけるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法や、これらの方法を組み合わせた方法などの各種の調製方法を採用することができる。

#### 【0275】

また、工程(Y2-b)を利用してビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法としては、(Y2-b1)ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、シラン系化合物(D)の加水分解または縮合に並行して、エチレン性不飽和単量体(B)の重合を行うことにより、シラン系化合物(D)の重合体を調製するとともに、前記ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物(D)の重合体からなるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーを調製し、且つエチレン性不飽和単量体(B)の重合体(ビニル系重合体)を調製し、さらにその後、化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、前記加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーにおけるシリコン系重合体鎖部と、前記ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法、(Y2-b2)ウレタン系ポリマー(A)の水分散液又は水溶液中で、シラン系化合物(D)の加水分解または縮合に並行して、エチレン性不飽和単量体(B)の重合を行い、且つ化合物(C)を用いて、該化合物(C)が関する反応を行うことにより、シラン系化合物(D)の重合体を調製するとともに、エチレン性不飽和単量体(B)の重合体(ビニル系重合体)を調製し、且つ前記ウレタン系ポリマー(A)におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物(D)の重合体からなるシリコン系重合体鎖部とを連結させるとともに、前記シラン系化合物(D)の重合体からなるシリコン系重合体鎖部と、前記ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系3元共重合体を調製する方法や、これらの方法を組み合わせた方法などの各種の調製方法を採用す

ることができる。

#### 【0276】

さらにまた、工程 (Y2-c) を利用してビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を調製する方法としては、(Y2-c1) ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させて、ビニル系重合体を調製した後、さらに、シラン系化合物 (D) の加水分解または縮合を行って、前記シラン系化合物 (D) の重合体を調製するとともに、前記ウレタン系ポリマー (A) におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物 (D) の重合体からなるシリコン系重合体鎖部とを連結させて、加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーを調製し、さらにその後、化合物 (C) を用いて、該化合物 (C) が関する反応を行うことにより、前記加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマーにおけるシリコン系重合体鎖部と、前記ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を調製する方法、(Y2-c2) ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体 (B) を重合させて、ビニル系重合体を調製した後、さらに、シラン系化合物 (D) の加水分解または縮合に並行して、化合物 (C) を用いて、該化合物 (C) が関する反応を行うことにより、シラン系化合物 (D) の重合体を調製するとともに、前記ウレタン系ポリマー (A) におけるウレタン系重合体部からなるウレタン系重合体鎖部と、前記シラン系化合物 (D) の重合体からなるシリコン系重合体鎖部とを連結させ、且つ前記シラン系化合物 (D) の重合体からなるシリコン系重合体鎖部と、前記ビニル系重合体からなるビニル系重合体鎖部とを連結させて、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体を調製する方法や、これらの方法を組み合わせた方法などの各種の調製方法を採用することができる。

#### 【0277】

なお、前記工程 (Y2-a2) を利用する調製方法では、前記ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体を調製する場合と同様に、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応と、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基に関する反応と、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応とは、それぞれの間で並行して行われていてもよく、順々に行われていてもよい。また、前記工程 (Y2-b2) を利用する調製方法では、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合反応と、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基に関する反応と、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応と、シラン系化合物 (D) の加水分解反応や縮合反応（縮合による重合反応）とは、それぞれの間で並行して行われていてもよく、順々に行われていてもよい。さらにまた、前記工程 (Y2-c2) を利用する調製方法では、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基に関する反応と、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応と、シラン系化合物 (D) の加水分解反応や縮合反応（縮合による重合反応）とは、それぞれの間で並行して行われていてもよく、順々に行われていてもよい。

#### 【0278】

なお、工程 (Y2-a) ~ 工程 (Y2-c) において、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合方法としては、特に制限されず、公知乃至慣用のエチレン性不飽和単量体の重合方法を利用することができる。例えば、ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体を調製する際のエチレン性不飽和単量体 (B) の重合方法と同様に、重合開始剤、連鎖移動剤などを用いて重合を行う方法を利用することができる。重合開始剤や連鎖移動剤などは、前記と同様のものを用いることができる。また、重合の際の温度や反応時間なども同様である。さらにまた、エチレン性不飽和単量体 (B) が、溶媒として、ウレタン系ポリマー (A) の調製に際して予め用いられていない場合又は一部しか用いられていない場合、前記と同様に、ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に、エチレン性不飽和単量体 (B) 又は残部のエチレン性不飽和単量体 (B) を、一括的に加えて重合を行う方法、一部を加えた後、残部を滴下しながら重合を行う方法、すべてを滴下しながら重合を行う方法等を利用して、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合を行うことができる。また、この際の滴下方法とし

ても、前記と同様に、連続的な滴下方法や、間欠的な滴下方法などいずれの滴下方法であってもよい。

#### 【0279】

シラン系化合物 (D) の加水分解反応又は縮合反応 (縮合重合) の方法としては、特に制限されず、公知乃至慣用のシリコン系化合物の加水分解反応方法又は縮合反応方法を利用することができ、例えば、前記ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体を調製する際の化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応と同様の方法、すなわち、30℃以上に加温する方法などが挙げられる。なお、シラン系化合物 (D) の加水分解反応又は縮合反応に際しては、該反応を促進するための触媒が用いられていてもよく、このような触媒としては、公知の触媒を適宜選択して用いることができる。

#### 【0280】

シラン系化合物 (D) の加水分解反応又は縮合反応における加温時の温度としては、30℃以上であれば特に制限されないが、好ましくは35℃以上 (特に38℃以上) である。なお、この加温時の温度の上限としては、特に制限されないが、例えば、70℃以下 (好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下、特に45℃以下) である。この反応温度は、反応性を調整するために、一定又はほぼ一定で保持されていることが好ましい。従って、一定又はほぼ一定の温度が保持されるように加温又は冷却を行ってもよい。

#### 【0281】

この反応 [シラン系化合物 (D) の加水分解反応又は縮合反応] は、窒素気流下で行うことが好ましい。また、前記反応の反応時間としては、特に制限されず、例えば、10分～1日の範囲から選択することができ、好ましくは30分～5時間程度である。

#### 【0282】

なお、この反応では、シラン系化合物 (D) は、反応系内に [ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に]、一括的に加えてもよく、一部を加えた後、残部を滴下しながら加えてもよく、さらには、すべてを滴下しながら加えてもよい。また、この際の滴下方法としても、連続的な滴下方法や、間欠的な滴下方法などいずれの滴下方法であってもよい。

#### 【0283】

また、シラン系化合物 (D) を反応系内 [ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に] 導入する際には、界面活性剤や乳化剤などの分散剤が用いられていてもよい。すなわち、シラン系化合物 (D) を界面活性剤等により乳化又は分散させてエマルションを調製し、該エマルションを用いることにより、シラン系化合物 (D) を反応系内に導入することができる。このように、シラン系化合物 (D) をエマルションの形態で反応系内に導入する際には、例えば、シラン系化合物 (D) 及びエチレン性不飽和単量体 (B) を含むエマルション、シラン系化合物 (D) 及び化合物 (C) を含むエマルション、シラン系化合物 (D)、エチレン性不飽和単量体 (B) 及び化合物 (C) を含むエマルションを調製して、シラン系化合物 (D) を、エチレン性不飽和単量体 (B) や化合物 (C) と一緒に反応系内に導入 (特に、滴下により導入) してもよい。また、シラン系化合物 (D) を含むエマルションと、エチレン性不飽和単量体 (B) や化合物 (C) を含むエマルションとを別々に調製して、シラン系化合物 (D) を、エチレン性不飽和単量体 (B) や化合物 (C) と別々に又は同時に反応系内に導入 (特に、滴下により導入) してもよい。もちろん、シラン系化合物 (D) の一部を、エチレン性不飽和単量体 (B) や化合物 (C) の一部や全部とともに、エマルションを調製して、シラン系化合物 (D) の一部をエチレン性不飽和単量体 (B) や化合物 (C) の一部又は全部と一緒に反応系内に導入 (特に、滴下により導入) し、シラン系化合物 (D) の残部を、前記一部の導入前又は導入後に、エチレン性不飽和単量体 (B) や化合物 (C) と別に反応系内に導入してもよい。

#### 【0284】

また、化合物 (C) が関する反応には、前記と同様に、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基に関する反応と、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応とが含まれる。化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基に関する反応としては、化合物

(C) に由来する不飽和結合反応性基と、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合との反応や、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基同士の反応があり、この反応方法としては、特に制限されず、ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体を調製する際のエチレン性不飽和単量体 (B) の重合方法と同様の方法を利用することができる。

#### 【0285】

なお、化合物 (C) に由来する不飽和結合反応性基には、化合物 (C) 中の不飽和結合反応性基や、化合物 (C) と加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) との反応により得られた、不飽和結合反応性基を有するウレタン系ポリマー中の不飽和結合反応性基が含まれる。また、エチレン性不飽和単量体 (B) に由来するエチレン性不飽和結合には、エチレン性不飽和単量体 (B) 中のエチレン性不飽和結合や、エチレン性不飽和単量体 (B) の重合体中のエチレン性不飽和結合などが含まれる。

#### 【0286】

一方、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基に関する反応としては、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基とシラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基との反応、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基とウレタン系ポリマー (A) の加水分解性珪素原子含有基との反応や、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基同士の反応があり、この反応方法としては、ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体を調製する際の化合物 (C) に由来する加水分解反応性基と、ウレタン系ポリマー (A) の加水分解性珪素原子含有基との反応方法や、前記シラン系化合物 (D) の加水分解反応又は縮合反応の方法と同様の方法を利用することができる。

#### 【0287】

なお、化合物 (C) に由来する加水分解反応性基には、化合物 (C) 中の加水分解反応性基や、化合物 (C) とエチレン性不飽和単量体 (B) 又はその重合体との反応により得られた、加水分解反応性基を有する化合物 (加水分解反応性基を有するビニル系重合体など) 中の加水分解反応性基、化合物 (C) とシラン系化合物 (D) との反応により得られた化合物中の加水分解反応性基、化合物 (C) とシラン系化合物 (D) とウレタン系ポリマー (A) との反応により得られたポリマー中の加水分解反応性基などが含まれる。また、シラン系化合物 (D) に由来する加水分解性珪素原子含有基には、シラン系化合物 (D) 中の加水分解性珪素原子含有基や、シラン系化合物 (D) と加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー (A) との反応により得られた、加水分解性珪素原子含有基を有するシリコン系重合体鎖部を有しているウレタン系ポリマー中の加水分解性珪素原子含有基、シラン系化合物 (D) と化合物 (C) との反応により得られた化合物中の加水分解性珪素原子含有基、シラン系化合物 (D) とウレタン系ポリマー (A) と化合物 (C) との反応により得られたポリマー中の加水分解性珪素原子含有基などが含まれる。

#### 【0288】

化合物 (C) が関する反応において、化合物 (C) を反応系内に [ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に] 導入する方法としては、特に制限されず、前記と同様に、化合物 (C) を、反応系内に [ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に]、一括的に加えてもよく、一部を加えた後、残部を滴下しながら加えてもよく、さらには、すべてを滴下しながら加えてもよい。また、この際の滴下方法としても、連続的な滴下方法や、間欠的な滴下方法などいずれの滴下方法であってもよい。

#### 【0289】

また、化合物 (C) を反応系内に [ウレタン系ポリマー (A) の水分散液又は水溶液中に] 導入する際には、前記と同様に、界面活性剤や乳化剤などの分散剤が用いられていてもよい。すなわち、化合物 (C) を界面活性剤等により乳化又は分散させてエマルションを調製し、該エマルションを用いることにより、化合物 (C) を反応系内に導入することができる。このように、化合物 (C) をエマルションの形態で反応系内に導入する際には、例えば、化合物 (C) 及びエチレン性不飽和単量体 (B) を含むエマルション、化合物 (C) 及びシラン系化合物 (D) を含むエマルションまたは化合物 (C)、エチレン性不

飽和単量体 (B) 及びシラン系化合物 (D) を含むエマルジョンを調製して、化合物 (C) を、エチレン性不飽和単量体 (B) やシラン系化合物 (D) と一緒に反応系内に導入 (特に、滴下により導入) してもよい。また、化合物 (C) を含むエマルジョンと、エチレン性不飽和単量体 (B) やシラン系化合物 (D) を含むエマルジョンとを別々に調製して、化合物 (C) を、エチレン性不飽和単量体 (B) やシラン系化合物 (D) と別々に又は同時に反応系内に導入 (特に、滴下により導入) してもよい。もちろん、化合物 (C) の一部を、エチレン性不飽和単量体 (B) やシラン系化合物 (D) の一部又は全部とともに、エマルジョンを調製して、化合物 (C) の一部をエチレン性不飽和単量体 (B) やシラン系化合物 (D) の一部又は全部と一緒に反応系内に導入 (特に、滴下により導入) し、化合物 (C) の残部を、前記一部の導入前又は導入後に、エチレン性不飽和単量体 (B) やシラン系化合物 (D) と別に反応系内に導入してもよい。

#### 【0290】

ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体において、ウレタン系ポリマー (A)、エチレン性不飽和単量体 (B)、化合物 (C) およびシラン系化合物 (D) の各成分の割合としては、特に制限されない。例えば、ウレタン系ポリマー (A) と、シラン系化合物 (D) との割合としては、ウレタン系ポリマー (A) における加水分解性珪素原子含有基/シラン系化合物 (D) における加水分解性珪素原子含有基 (SiO 基/SiO 基) (当量比) が、0.001 以上 (例えば 0.001~10)、好ましくは 0.008~5 となるような範囲から選択することができる。SiO 基/SiO 基が 0.001 未満であると、効率的に 3 元共重合体が形成されず、期待される効果が得られない。また、ウレタン系ポリマー (A) における加水分解性珪素原子含有基/シラン系化合物 (D) における加水分解性珪素原子含有基 (SiO 基/SiO 基) (当量比) が増加するに伴い、化合物 (D) が減少することにより 2 元共重合体となる傾向がある。

#### 【0291】

また、化合物 (C) と、シラン系化合物 (D) との割合としては、化合物 (C) における加水分解反応性基/シラン系化合物 (D) における加水分解性珪素原子含有基 (SiO 反応性基/SiO 基) (当量比) が、0.0001 以上 (例えば 0.002~100)、好ましくは 0.01~10 となるような範囲から選択することができる。SiO 基/SiO 基が 0.0001 未満であると、効率的に 3 元共重合体が形成されず、期待される効果が得られない。また、化合物 (C) と、シラン系化合物 (D) との割合としては、化合物 (C) における加水分解反応性基/シラン系化合物 (D) における加水分解性珪素原子含有基 (SiO 反応性基/SiO 基) (当量比) が増加するに伴い、3 元共重合体は減少し 2 元共重合体が増加する傾向がある。

#### 【0292】

さらにまた、エチレン性不飽和単量体 (B) と、化合物 (C) との割合としては、エチレン性不飽和単量体 (B) におけるエチレン性不飽和結合/化合物 (C) における不飽和結合反応性基 (C=C 不飽和基/C=C 不飽和反応性基) (当量比) が、0.2~2500 (好ましくは 0.6~500、さらに好ましくは 1~100) となるような範囲から選択することができる。C=C 不飽和基/C=C 不飽和反応性基が 0.2 未満であると、化合物 (C) 由来の加水分解性珪素原子同士との縮合により系の安定性が低下する。一方、C=C 不飽和基/C=C 不飽和反応性基が 2500 を超えると、効率的に 2 元共重合体が形成されず、期待される効果が得られない。

#### 【0293】

(ビニル系-ウレタン系共重合体)

このような製造方法により得られるビニル系-ウレタン系共重合体 (ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体や、ビニル系-ウレタン系 3 元共重合体) は、優れた耐熱水性、耐水性、耐熱性および耐候性を有する硬化物 (被膜など) を形成することができる。特に、ビニル系重合体鎖部と、シリコン系重合体鎖部と、ウレタン系重合体鎖部とを有するビニル系-ウレタン系 3 元共重合体の場合、ビニル系重合体鎖部と、シリコン系重合体鎖部とは、相互溶解性が低いにもかかわらず、優れた透明性を有する硬化物 (被膜など) を形成

することができる。これは、ビニル系重合体鎖部とシリコン系重合体鎖部とが結合しており、しかも、シリコン系重合体鎖部の他方の端部がウレタン系重合体鎖部と結合している形態を有しているためであると思われる。

#### 【0294】

このように、ビニル系-ウレタン系共重合体は、ビニル系重合体鎖部と、ウレタン系重合体鎖部と、必要に応じてシリコン系重合体鎖部とが結合された形態を有しているだけで、それぞれの鎖部の特性が効果的に発揮されているだけでなく、さらに、これらの鎖部が結合されていることによる特性も有効に発揮されている。従って、それぞれの鎖部の不満足な特性が相互に補完され、それぞれの鎖部の重合体が単に混合されている混合物とは異なって、ビニル系-ウレタン系共重合体として優れた特性が発揮されている。

#### 【0295】

ビニル系-ウレタン系共重合体において、ウレタン系重合体鎖部には、加水分解性珪素原子含有基が残存しており、水の蒸発や揮発等により、系中の水が減少すると、前記ウレタン系重合体鎖部の加水分解性珪素原子含有基による硬化反応（特に、縮合反応）が生じて硬化する。しかも、硬化により得られる硬化物（被膜など）は、耐熱水性、耐水性、耐熱性、耐候性が優れており、また透明性も良好である。また、硬化に際しては、優れた接着性も発揮されている。

#### 【0296】

従って、本発明の製造方法により得られたビニル系-ウレタン系共重合体（ビニル系-ウレタン系2元共重合体や、ビニル系-ウレタン系3元共重合体）を用いると、接着剤、シーリング材、コーティング剤（塗料等）などの接着性、耐熱水性、耐水性、耐熱性や耐候性等の性能を向上させることができる。特に、本発明の製造方法により得られたビニル系-ウレタン系共重合体（なかでも、ビニル系-ウレタン系3元共重合体）は、塗料等のコーティング剤に使用されるベースポリマーとして有用である。従って、本発明の製造方法により得られたビニル系-ウレタン系共重合体（なかでも、ビニル系-ウレタン系3元共重合体）は、接着剤、シーリング材、コーティング剤（塗料等）の成分（ベースポリマーなど）として有用である。なお、本発明の製造方法により得られたビニル系-ウレタン系共重合体は、接着剤、シーリング材やコーティング剤の他にも、バインダ、ラミネート、シーラー、プライマー、サイジング剤等の各種処理液の成分（ベースポリマーなど）として用いることができる。

#### 【0297】

なお、ビニル系-ウレタン系共重合体を含有する接着剤、シーリング材、コーティング剤（塗料等）などには、接着剤やコーティング剤等の処理剤の種類に応じて、前記ビニル系-ウレタン系共重合体の他、充填材、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、着色剤（顔料や染料など）、防かび剤、濡れ促進剤、粘性改良剤、香料、各種タッキファイヤー、カップリング剤、光硬化触媒、乳化剤、界面活性剤、エマルジョンやラテックス、架橋剤、保湿剤、消泡剤などの各種添加剤又は成分、溶剤などが含まれていてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0298】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を示す。

#### 【0299】

（アミノ基含有アルコキシシランの調製例1）

N- $\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン：1モルに対して、アクリル酸2-エチルヘキシル：2モルの割合で行い、混合して、50℃で7日間反応させて反応生成物[アミノ基含有アルコキシシラン]を得た。

#### 【0300】

（ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1）

攪拌装置、窒素導入管、温度計およびコンデンサーを付けた4つ口セパラブルフラスコに、商品名「NS2471」（旭電化工業社製、ポリエステルジオール、数平均分子量：2000、水酸基価：56.1mg-KOH/g）：150部、2, 2-ジメチロールブタン酸（水酸基価：754.0mg-KOH/g）：15部、1, 4-ブタンジオール：8部、イソホロンジイソシアネート〔イソシアネート含有率（NCO含有率）：37.8%、IPDI〕：66.8部、メチルメタクリレート：190部、およびブチルアクリレート：100部を配合し、75～80℃の温度で窒素気流下3時間反応を行い、残存イソシアネート基が1.2%のカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。

#### 【0301】

次に、このカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物全量に、前記「アミノ基含有アルコキシシランの調製例1」で得られたアミノ基含有アルコキシシラン：39.4部を配合して混合させた後、75～80℃の温度で窒素気流下1時間反応を行い、カルボキシル基含有アルコキシシリル化ウレタンポリマーを含む反応混合物を得た。

#### 【0302】

さらに、このカルボキシル基含有アルコキシシリル化ウレタンポリマーを含む反応混合物中のカルボキシル基を、トリエチルアミン：10.2部で中和した後、40℃まで冷却し、脱イオン水：1350部を高速攪拌下で配合して、加水分解性シリル化ウレタン系ポリマーとアクリル系モノマーとを、各15%ずつ含む水分分散液（モノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分分散液）を得た。

#### 【0303】

（ウレタン系ポリマーの分散液の製造例2）

攪拌装置、窒素導入管、温度計およびコンデンサーを付けた4つ口セパラブルフラスコに、商品名「NS2471」（旭電化工業社製、ポリエステルジオール、数平均分子量：2000、水酸基価：56.1mg-KOH/g）：150部、2, 2-ジメチロールブタン酸（水酸基価：754.0mg-KOH/g）：15部、1, 4-ブタンジオール：8部、イソホロンジイソシアネート〔イソシアネート含有率（NCO含有率）：37.8%、IPDI〕：66.8部、およびアセトン：250部を配合し、75～80℃の温度で窒素気流下3時間反応を行い、残存イソシアネート基が1.2%のカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。

#### 【0304】

次に、このカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物全量に、前記「アミノ基含有アルコキシシランの調製例1」で得られたアミノ基含有アルコキシシラン：39.4部を配合して混合させた後、75～80℃の温度で窒素気流下1時間反応を行い、カルボキシル基含有アルコキシシリル化ウレタンポリマーを含む反応混合物を得た。

#### 【0305】

さらに、このカルボキシル基含有アルコキシシリル化ウレタンポリマーを含む反応混合物中のカルボキシル基を、トリエチルアミン：10.2部で中和した後、40℃まで冷却し、脱イオン水：1350部を高速攪拌下で配合して、加水分解性シリル化ウレタン系ポリマーの分散液を得た。さらにまた、この分散液を、減圧下、45～50℃でアセトンを留去させた後、脱イオン水により固形分を15%となるように調整して、加水分解性シリル化ウレタン系ポリマーの分散液（モノマー非含有シリル化ウレタン系ポリマー水分分散液）を得た。

#### 【0306】

（ウレタン系ポリマーの分散液の製造例3）

攪拌装置、窒素導入管、温度計およびコンデンサーを付けた4つ口セパラブルフラスコに、商品名「NS2471」（旭電化工業社製、ポリエステルジオール、数平均分子量：2000、水酸基価：56.1mg-KOH/g）：150部、2, 2-ジメチロールブ

タン酸（水酸基価：754.0mg-KOH/g）：15部、1,4-ブタンジオール：8部、イソホロンジイソシアネート〔イソシアネート含有率（NCO含有率）：37.8%、IPDI〕：66.8部、メチルメタクリレート：150部、およびブチルアクリレート：100部を配合し、75～80℃の温度で窒素気流下3時間反応を行い、残存イソシアネート基が1.2%のカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。

#### 【0307】

次に、このカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物全量に、メタノール：2.2部を配合して混合させた後、75～80℃の温度で窒素気流下2時間反応を行い、残存するイソシアネート基をすべて反応させて、カルボキシル基含有ウレタンポリマーを含む反応混合物を得た。

#### 【0308】

さらに、このカルボキシル基含有ウレタンポリマーを含む反応混合物中のカルボキシル基を、トリエチルアミン：10.2部で中和した後、40℃まで冷却し、脱イオン水：700部を高速攪拌下で配合して、ウレタン系ポリマーとアクリル系モノマーとを、各15%ずつ含む水分散液（モノマー含有ウレタン系ポリマー水分散液）を得た。

#### 【0309】

##### （実施例1）

ブチルアクリレート（BA）：75部、ブチルメタクリレート（BMA）：65部、メチルメタクリレート（MMA）：100部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）：5部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」（旭電化工業株式会社製）：5部を用いて、脱イオン水：200部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。

#### 【0310】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400部、脱イオン水：150部、およびメチルトリメトキシシラン（商品名「KBM13」信越化学工業社製）：50部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40℃まで昇温させ、同温度（40℃）を保持させながら1時間反応させたところ、シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0311】

さらに、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記モノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0312】

##### （実施例2）

攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400部、脱イオン水：150部、メチルトリメトキシシラン（商品名「KBM13」信越化学工業社製）：30部、およびジメチルジメトキシシラン（商品名「KBM22」信越化学工業社製）：20部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40℃まで昇温させ、同温度（40℃）を保持させながら1時間反応させたところ、シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0313】

次に、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記実施例1と同様にし、調製されたモノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

## 【0314】

## (実施例3)

攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液: 400部、脱イオン水: 150部、および商品名「KR-500」(信越化学工業社製、シリコーンアルコキシオリゴマー): 50部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40℃まで昇温させ、同温度(40℃)を保持させながら1時間反応させたところ、シリコーン系-ウレタン系共重合体を得られた。

## 【0315】

次に、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記実施例1と同様にし、て調製されたモノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム(KPS): 2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコーン系-ウレタン系共重合体を得られた。

## 【0316】

## (実施例4)

ブチルアクリレート(BA): 75部、ブチルメタクリレート(BMA): 65部、メチルメタクリレート(MMA): 40部、スチレン(St): 60部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(商品名「KBM503」信越化学工業社製): 5部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」(旭電化工業株式会社製): 5部を用いて、脱イオン水: 200部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。このモノマー乳化液を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、て調製を行ったところ、ビニル系-シリコーン系-ウレタン系共重合体を得られた。

## 【0317】

## (実施例5)

ブチルアクリレート(BA): 75部、ブチルメタクリレート(BMA): 65部、メチルメタクリレート(MMA): 100部、およびγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(商品名「KBM803」信越化学工業社製): 5部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」(旭電化工業株式会社製): 5部を用いて、脱イオン水: 200部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。このモノマー乳化液を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、て調製を行ったところ、ビニル系-シリコーン系-ウレタン系共重合体を得られた。

## 【0318】

## (実施例6)

攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液: 400部、脱イオン水: 150部、メチルトリメトキシシラン(商品名「KBM13」信越化学工業社製): 40部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(商品名「KBM503」信越化学工業社製): 10部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40℃まで昇温させ、同温度(40℃)を保持させながら1時間反応させたところ、エチレン性不飽和結合を含有するシリコーン系-ウレタン系共重合体を得られた。

## 【0319】

次に、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記実施例1と同様にし、て調製されたモノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム(KPS): 2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコーン系-ウレタン系共重合体を得られた。

## 【0320】

## (実施例7)

攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに

、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例 1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400部、および脱イオン水：80部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃まで昇温させた後、前記実施例 1と同様にして調製されたモノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系—シリコン系—ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0321】

##### （実施例 8）

ブチルアクリレート（BA）：37.5部、ブチルメタクリレート（BMA）：32.5部、およびメチルメタクリレート（MMA）：50部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」（旭電化工業株式会社製）：2.5部を用いて、脱イオン水：100部中で乳化させて、モノマー乳化液〔モノマー乳化液（I）〕を調製した。

#### 【0322】

また、ブチルアクリレート（BA）：37.5部、ブチルメタクリレート（BMA）：32.5部、メチルメタクリレート（MMA）：50部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）：5部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」（旭電化工業株式会社製）：2.5部を用いて、脱イオン水：100部中で乳化させて、モノマー乳化液〔モノマー乳化液（II）〕を調製した。

#### 【0323】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例 1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400部、および脱イオン水：80部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の液温を80℃まで昇温させた後、前記モノマー乳化液（I）と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：1部とを、別々の投入口より、それぞれ、1時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系重合体と、ウレタン系重合体との混合物を得られた。

#### 【0324】

さらに、滴下完了から同温度（80℃）にて1時間熟成過程を行った後、前記モノマー乳化液（II）と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：1部とを、別々の投入口より、それぞれ、1時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系—シリコン系—ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0325】

##### （実施例 9）

ブチルアクリレート（BA）：75部、ブチルメタクリレート（BMA）：65部、およびメチルメタクリレート（MMA）：100部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」（旭電化工業株式会社製）：5部を用いて、脱イオン水：110部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。

#### 【0326】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例 1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400部、脱イオン水：110部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）：25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40℃まで昇温させ、同温度（40℃）を保持させながら1時間反応させたところ、エチレン性不飽和結合を含有するシリコン系—ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0327】

さらに、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記モノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2部とを、別々の投入口より、それぞれ

、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体が得られた。

#### 【0328】

(実施例10)

攪拌装置、窒素導入管、温度計及び還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400部、脱イオン水：110部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）：20部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40℃まで昇温させ、同温度（40℃）を保持させながら1時間反応させたところ、エチレン性不飽和結合を含有するシリコン系-ウレタン系共重合体が得られた。

#### 【0329】

次に、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記実施例1と同様にして調製されたモノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体が得られた。

#### 【0330】

なお、実施例10では、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）は、モノマー乳化液の調製の際（5部）と、シリコン系-ウレタン系共重合体の調製の際（20部）とで用いられている。一方、実施例9では、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）は、シリコン系-ウレタン系共重合体の調製の際（25部）に用いられている。

#### 【0331】

(実施例11)

ブチルアクリレート（BA）：75部、ブチルメタクリレート（BMA）：65部、メチルメタクリレート（MMA）：100部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）：5部、および商品名「KR-500」（信越化学工業社製、シリコンアルコキシオリゴマー）：50部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」（旭電化工業株式会社製）：5部を用いて、脱イオン水：200部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。

#### 【0332】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400部、および脱イオン水：150部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の液温を80℃まで昇温させた後、前記モノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体が得られた。

#### 【0333】

(実施例12)

ブチルアクリレート（BA）：37.5部、ブチルメタクリレート（BMA）：32.5部、メチルメタクリレート（MMA）：50部、および商品名「KR-500」（信越化学工業社製、シリコンアルコキシオリゴマー）：50部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」（旭電化工業株式会社製）：2.5部を用いて、脱イオン水：100部中で乳化させて、モノマー乳化液〔モノマー乳化液（I）〕を調製した。

#### 【0334】

また、ブチルアクリレート（BA）：37.5部、ブチルメタクリレート（BMA）：

32. 5部、メチルメタクリレート (MMA) : 50部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名「KBM503」信越化学工業社製) : 5部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」(旭電化工業株式会社製) : 2.5部を用いて、脱イオン水 : 100部中で乳化させて、モノマー乳化液 [モノマー乳化液 (I I)] を調製した。

#### 【0335】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液 : 400部、および脱イオン水 : 150部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の液温を80℃まで昇温させた後、前記モノマー乳化液 (I) と、重合開始剤として過硫酸カリウム (KPS) : 1部とを、別々の投入口より、それぞれ、1時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系重合体と、シリコン系-ウレタン系共重合体との混合物が得られた。

#### 【0336】

さらに、滴下完了から同温度 (80℃) にて1時間熟成過程を行った後、前記モノマー乳化液 (I I) と、重合開始剤として過硫酸カリウム (KPS) : 1部とを、別々の投入口より、それぞれ、1時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0337】

##### (実施例13)

ブチルアクリレート (BA) : 75部、ブチルメタクリレート (BMA) : 65部、メチルメタクリレート (MMA) : 100部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名「KBM503」信越化学工業社製) : 5部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」(旭電化工業株式会社製) : 5部を用いて、脱イオン水 : 200部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。

#### 【0338】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液 : 400部、および脱イオン水 : 150部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の液温を80℃まで昇温させた後、前記モノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム (KPS) : 2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下した。その後、1時間、同温度 (80℃) にて重合反応を継続させた後、40℃まで冷却し、メチルトリメトキシシラン (商品名「KBM13」信越化学工業社製) : 50部を加え、窒素雰囲気下で攪拌するとともに同温度 (40℃) を保持させながら1時間反応させたところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0339】

##### (実施例14)

ブチルアクリレート (BA) : 37.5部、ブチルメタクリレート (BMA) : 32.5部、メチルメタクリレート (MMA) : 50部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」(旭電化工業株式会社製) : 2.5部を用いて、脱イオン水 : 100部中で乳化させて、モノマー乳化液 [モノマー乳化液 (I)] を調製した。

#### 【0340】

また、ブチルアクリレート (BA) : 75部、ブチルメタクリレート (BMA) : 65部、メチルメタクリレート (MMA) : 100部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名「KBM503」信越化学工業社製) : 5部、および商品名「KR-500」(信越化学工業社製、シリコンアルコキシオリゴマー) : 50部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」(旭電

化工業株式会社製) : 2.5部を用いて、脱イオン水 : 100部中で乳化させて、モノマー乳化液 [モノマー乳化液 (I I)] を調製した。

#### 【0341】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液 : 400部、および脱イオン水 : 150部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の液温を80℃まで昇温させた後、前記モノマー乳化液 (I) と、重合開始剤として過硫酸カリウム (KPS) : 1部とを、別々の投入口より、それぞれ、1時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系重合体と、ウレタン系重合体との混合物が得られた。

#### 【0342】

さらに、滴下完了から同温度 (80℃) にて1時間熟成過程を行った後、前記モノマー乳化液 (I I) と、重合開始剤として過硫酸カリウム (KPS) : 1部とを、別々の投入口より、それぞれ、1時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0343】

(実施例15)

「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液 : 400部に代えて、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例2」で得られたモノマー非含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液を用い、且つ重合時に仕込み水を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして調製を行ったところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0344】

(実施例16)

「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液 : 400部に代えて、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例2」で得られたモノマー非含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液を用い、且つ重合時に仕込み水を用いず、さらに、モノマー乳化液の調製時に用いられた脱イオン水を120部としたこと以外は、実施例7と同様にして調製を行ったところ、ビニル系-シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0345】

(比較例1)

ブチルアクリレート (BA) : 75部、ブチルメタクリレート (BMA) : 65部、およびメチルメタクリレート (MMA) : 100部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」(旭電化工業株式会社製) : 5部を用いて、脱イオン水 : 200部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。

#### 【0346】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液 : 400部、および脱イオン水 : 70部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記モノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム (KPS) : 2部とを、別々の投入口より、それぞれ、2時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ウレタン系重合体と、ビニル系重合体との混合物が得られた。

#### 【0347】

(比較例2)

攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた4つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例1」で得られたモノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液 : 400部、脱イオン水 : 140部、およびメチルトリメトキシシラン (商品名「KBM13」信越化学工業社製) : 50部を仕込み、窒素雰囲気下で攪

拌しながら 40℃まで昇温させ、同温度（40℃）を保持させながら 1 時間反応させたところ、シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0348】

次に、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記比較例 1 と同様にして調製されたモノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2 部とを、別々の投入口より、それぞれ、2 時間かけて連続的に均一に滴下したところ、シリコン系-ウレタン系共重合体と、アクリル系重合体との混合物を得られた。

#### 【0349】

（比較例 3）

攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた 4 つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例 3」で得られたモノマー含有ウレタン系ポリマー水分散液：400 部、脱イオン水：150 部、メチルトリメトキシシラン（商品名「KBM13」信越化学工業社製）：50 部、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「KBM503」信越化学工業社製）：5 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 40℃まで昇温させ、同温度（40℃）を保持させながら 1 時間反応させたところ、シリコン系重合体と、ウレタン系重合体との混合物を得られた。

#### 【0350】

次に、セパラブルフラスコ内の液温を、80℃に昇温した後、前記比較例 1 と同様にして調製されたモノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2 部とを、別々の投入口より、それぞれ、2 時間かけて連続的に均一に滴下したところ、ビニル系-シリコン系共重合体と、ウレタン系重合体との混合物を得られた。

#### 【0351】

（比較例 4）

ブチルアクリレート（BA）：75 部、ブチルメタクリレート（BMA）：65 部、およびメチルメタクリレート（MMA）：100 部をそれぞれ秤量し、これら単量体を、乳化剤として商品名「アデカリアソープSR-1025」（旭電化工業株式会社製）：5 部を用いて、脱イオン水：100 部中で乳化させて、モノマー乳化液を調製した。

#### 【0352】

次に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた 4 つ口セパラブルフラスコに、脱イオン水：100 部を入れて、窒素雰囲気下で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の液温を 80℃まで昇温させた後、前記モノマー乳化液と、重合開始剤として過硫酸カリウム（KPS）：2 部とを、別々の投入口より、それぞれ、2 時間かけて連続的に均一に滴下して、アクリル系重合体を得た。

#### 【0353】

また、別に、攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を付けた 4 つ口セパラブルフラスコに、前記「ウレタン系ポリマーの分散液の製造例 2」で得られたモノマー非含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液：400 部、およびメチルトリメトキシシラン（商品名「KBM13」信越化学工業社製）：50 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 40℃まで昇温させ、同温度（40℃）を保持させながら 1 時間反応させたところ、シリコン系-ウレタン系共重合体を得られた。

#### 【0354】

さらに、このシリコン系-ウレタン系共重合体を含むセパラブルフラスコ内に、前記アクリル系重合体を入れて混合したところ、シリコン系-ウレタン系共重合体と、アクリル系重合体との混合物を得られた。

#### 【0355】

（評価）

実施例 1～16 に係る重合体（ビニル系-シリコン系-ウレタン系 3 元共重合体、ビニル系-ウレタン系 2 元共重合体）、及び比較例 1～4 に係る重合体の混合物について、下記の耐熱水性試験、耐水性試験、耐熱性試験、耐候性試験を行って、耐熱水性、耐水性、耐熱性、耐候性を評価した。なお、評価結果は表 1 に示した。

## 【0356】

(耐熱水性試験)

実施例 1～16 に係る重合体、及び比較例 1～4 に係る重合体の混合物を、離型紙上に、乾燥後の皮膜の厚さが 0.5 mm となる塗布量で塗布して、23℃で14日間放置して、皮膜(被膜)を形成させた。その後、皮膜を離型紙より剥がして、皮膜を90℃の脱イオン水に6時間浸漬した後、取り出して、皮膜の白化度合い(変色度合い)を目視で観察し、下記の評価基準により、耐熱水性を評価した。

- ◎：全く変色が見られない
- ：わずかにうす青く変色が見られる程度である
- △：皮膜に部分的に白化が認められる
- ×：皮膜全面に白化が認められる

## 【0357】

(耐水性試験)

実施例 1～16 に係る重合体、及び比較例 1～4 に係る重合体の混合物を、離型紙上に、乾燥後の皮膜の厚さが 0.5 mm となる塗布量で塗布して、23℃で14日間放置して、皮膜を形成させた。その後、皮膜を離型紙より剥がして、皮膜を、23℃の脱イオン水に24時間浸漬した後、取り出して、皮膜の白化度合い(変色度合い)を目視で観察し、下記の評価基準により、耐水性を評価した。

- ◎：全く変色が見られない
- ：わずかにうす青く変色が見られる程度である
- △：皮膜に部分的に白化が認められる
- ×：皮膜全面に白化が認められる

## 【0358】

(耐熱性試験)

実施例 1～16 に係る重合体、及び比較例 1～4 に係る重合体の混合物を、離型紙上に、乾燥後の皮膜の厚さが 0.5 mm となる塗布量で塗布して、23℃で14日間放置して、皮膜を形成させた。その後、皮膜を離型紙より剥がして、皮膜を、220℃の高温雰囲気下で5日間放置し、該温度(220℃)の雰囲気下、皮膜両面に金属ヘラを接触させて、タック(べたつき)の状態を確認し、下記の評価基準により、耐熱性を評価した。

- ◎：全くべたつきがない
- ：わずかにべたつきが感じられる程度である
- △：皮膜が金属ヘラに付着する
- ×：皮膜自身が熱により溶解している

## 【0359】

(耐候性試験)

実施例 1～16 に係る重合体、及び比較例 1～4 に係る重合体の混合物を、離型紙上に、乾燥後の皮膜の厚さが 0.5 mm となる塗布量で塗布して、23℃で14日間放置して、皮膜を形成させた。その後、皮膜を離型紙より剥がして、皮膜を、サンシャインウェザオメータ(S. W. O. M)装置(装置商品名「WEL-SUN-HL」スガ試験機株式会社製)内に設置して、皮膜の促進劣化試験を行い、照射時間1000時間後における皮膜の状態を確認し、下記の評価基準により、耐候性を評価した。

- ：全く変化がない
- △：皮膜が硬化している
- ×：皮膜が崩壊している

## 【0360】

【表 1】

表 1

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ウレタン系ホ <sup>o</sup> リマー(A)								
モノマー含有シリル化ウレタン系ホ <sup>o</sup> リマー水分散液	400	400	400	400	400	400	400	400
モノマー非含有シリル化ウレタン系ホ <sup>o</sup> リマー水分散液								
モノマー含有ウレタン系ホ <sup>o</sup> リマー水分散液								
エチレン性不飽和単量体(B)								
メチルメタクリレート(MMA)	100	100	100	40	100	100	100	50 50
ブチルメタクリレート(BMA)	65	65	65	65	65	65	65	32.5 32.5
ブチルアクリレート(BA)	75	75	75	75	75	75	75	37.5 37.5
スチレン(St)				60				
化合物(C)								
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5	5	5	5		15	5	5
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン					5			
シラン系化合物(D)								
メチルトリメトキシシラン	50	30		50	50	40		
ジメチルジメトキシシラン		20						
シリコンアルコキシオリゴマー			50					
仕込み水	150	150	150	150	150	150	80	80
モノマー乳化液の調製時に用いられた水	200	200	200	200	200	200	200	100 100
乳化剤	5	5	5	5	5	5	5	2.5 2.5
不揮発分(%)	40	40	40	40	40	40	40	40
耐熱水性	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○
耐水性	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○
耐熱性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0361】

【表 2】

表 2

	実 施 例							
	9	10	11	12		13	14	
ウレタン系ホリマー(A)								
モノマー含有シリル化ウレタン系ホリマー水分散液	400	400	400	400		400	400	
モノマー非含有シリル化ウレタン系ホリマー水分散液								
モノマー含有ウレタン系ホリマー水分散液								
エチレン性不飽和単量体(B)								
メチルメタクリレート(MMA)	100	100	100	50	50	100	50	50
ブチルメタクリレート(BMA)	65	65	65	32.5	32.5	65	32.5	32.5
ブチルアクリレート(BA)	75	75	75	37.5	37.5	75	37.5	37.5
スチレン(St)								
化合物(C)								
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	25	25	5		5	5		5
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン								
シラン系化合物(D)								
メチルトリメトキシシラン						50		
ジメチルジメトキシシラン								
シリコンアルコキシオリゴマー			50	50				50
仕込み水	110	110	150	150		150	150	
モノマー乳化液の調製時に用いられた水	200	200	200	100	100	200	100	100
乳化剤	5	5	5	2.5	2.5	5	2.5	2.5
不揮発分(%)	40	40	40	40		40	40	
耐熱水性	○	◎	○	○		○	○	
耐水性	○	◎	○	○		○	○	
耐熱性	◎	◎	◎	◎		◎	◎	
耐候性	○	○	○	○		○	○	

【0362】

【表 3】

表 3

	実 施 例		比 較 例			
	15	16	1	2	3	4
ウレタン系ポリマー(A)						
モノマー含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液			400	400		
モノマー非含有シリル化ウレタン系ポリマー水分散液	400	400				400
モノマー含有ウレタン系ポリマー水分散液					400	
エチレン性不飽和単量体(B)						
メチルメタクリレート(MMA)	100	100	100	100	100	100
ブチルメタクリレート(BMA)	65	65	65	65	65	65
ブチルアクリレート(BA)	75	75	75	75	75	75
スチレン(St)						
化合物(C)						
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5	5			5	
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン						
シラン系化合物(D)						
メチルトリメトキシシラン	50			50	50	50
ジメチルジメトキシシラン						
シリコンアルコキシオリゴマー						
仕込み水			70	140	150	100
モノマー乳化液の調製時に用いられた水	200	120	200	200	200	100
乳化剤	5	5	5	5	5	5
不揮発分(%)	40	40	40	40	40	40
耐熱水性	◎	○	×	×	×	×
耐水性	◎	○	×	×	×	×
耐熱性	◎	◎	×	△	△	×
耐候性	○	○	×	×	△	×

## 【0363】

表1～3より明らかなように、本発明に相当する実施例1～16に係るビニル系ウレタン系共重合体（ビニル系シリコン系ウレタン系3元共重合体、ビニル系ウレタン系2元共重合体）による被膜は、耐熱水性、耐水性、耐熱性、および耐候性優れている。

。また、前記実施例 1～16 のビニル系－ウレタン系共重合体による被膜の密着性は、良好であった。

【0364】

しかも、ウレタン系ポリマーを調製する際に、エチレン性不飽和単量体を溶媒として用いることにより、有機溶媒を全く用いなくても、ビニル系－ウレタン系共重合体が効率よく得られ、有機溶媒の廃液処理を行わなくてもよい。従って、実施例に係るビニル系－ウレタン系共重合体を用いると、水性であるので安全性が高く、しかも水性であるにもかかわらず、耐熱水性、耐水性、耐熱性や耐候性が優れた硬化物（被膜など）を形成することができる接着剤やコーティング剤などの各種処理剤が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐熱水性、耐水性、耐熱性、耐候性を有する硬化物を形成できるビニル系－ウレタン系共重合体を効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 ビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法は、ビニル系重合体鎖部およびウレタン系重合体鎖部を有し、且つビニル系重合体鎖部とウレタン系重合体鎖部とが、珪素原子と酸素原子との結合を有する連結部を介して結合しているビニル系－ウレタン系共重合体の製造方法であって、下記の工程（X）～（Y）を具備することを特徴とする。工程（X）：加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）の水分散液又は水溶液を調製する工程；工程（Y）：加水分解性珪素原子含有基を有するウレタン系ポリマー（A）の水分散液又は水溶液中で、エチレン性不飽和単量体（B）を重合させ、且つ、前記重合の反応前、前記重合の反応時、および前記重合の反応後のうち少なくともいずれか1種以上の過程で、加水分解性珪素原子含有基に対する反応性官能基を有し且つエチレン性不飽和結合含有基に対する反応性官能基を有する化合物（C）を用いてビニル系－ウレタン系共重合体を調製する工程

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 4 0 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 0 5 6 4 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町 1 丁目 6 番 1 0 号

氏 名 コニシ株式会社